Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Propriedades de absorção ótica (AO), de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e de termoluminescência (TL) do GROSSULAR-Cálculo do campo cristalino

Jessica Mosqueira Yauri

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de doutor em ciências.

Orientador: Shigueo Watanabe

Banca examinadora:
Prof. Dr. Shigueo Watanabe (IFUSP)
Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas (UFU)
Profª. Drª. Marcia Carvalho de Abreu Fantini (IFUSP)
Profª. Drª. Marcia de Almeida Rizzuto (IFUSP)
Profª. Drª. Letícia Lucente Campos Rodrigues (IPEN)

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
T4415
INSTITUTO DE FÍSICA

São Paulo
2005

Prof. Celso Luiz Lima
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

SBI-IFUSP
305M810T4415

dd 07/11/05

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Yauri, Jessica Mosqueira

Propriedades de Absorção Ótica (AO), de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e de Termoluminescência (TL) do Grossular – Cálculo do Campo Cristalino.
São Paulo - 2005.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Depto. de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe
Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Termoluminescência;
2. Absorção da luz;
3. Ressonância paramagnética eletrônica;
4. Propriedades dos sólidos – grossular.

USP/IF/SBI-080/2005

Com muito amor para os meus pais, Teófilo e Valentina e, para as minhas irmãs, Elizabeth e Carolina

Agradecimentos

À minha familia pelo apoio e carinho que sempre me brindaram.

Ao professor Shigueo Watanabe pela amizade, dedicação e orientação neste projeto.

Aos companheiros de GRUPO Susana, Lara, Gilberto, José Roberto, Cassiano, Chubaci, Juan C., Wilmer, Walter, Henry J. e Nilo pela ajuda e conselhos, importantes para este trabalho.

À engenheira Elizabeth Somessari Ribeiro e ao engenheiro Carlos Gaia de Silveira do CTR-IPEN pela colaboração e paciência na irradiação das amostras.

Ao Laboratório de Fluorescência de raios-X COMA-IPEN.

À FAPESP pelo apoio financiero e a bolsa de doutorado.

Ao Manuel, pela amizade e as medidas de Difração de raios X.

A todos os meus amigos que sempre me deram forças para terminar este trabalho. Em especial aos meus amigos Henry L. e Javier que estiveram sempre do meu lado e me ajudaram em tudo, nos momentos tristes e alegres e, que são como dois irmãos para mim.

Às minhas grandes amigas Bertha e Liliana pela sua amizade e confiança.

À Edna pela sua imensa amizade e gentileza.

Ao pessoal técnico e administrativo do DFN e à CPG.

Ao *Leonel*, pelo carinho, apoio e confiança que sempre me deu para continuar com meu trabalho.

Resumo

Granada é um grupo de seis silicatos com a mesma estrutura cristalina e fórmulas químicas semelhantes, diferindo um do outro pelos cátions, dos quais o GROSSULAR de fórmula química $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ é o segundo mineral mais abundante no Brasil, e talvez o mais colorido das granadas. Foram obtidas duas amostras de Araçuaí - Minas Gerais, denominadas GV e GVI que diferem somente no teor de impurezas, as quais foram pulverizadas e peneiradas para realizar medidas de Termoluminescência (TL) e Ressonância Paramagnética Eletrônica(EPR); e cortadas em lâminas e polidas para as medidas de Absorção Ótica(AO). A análise de fluorescência mostrou a presença de 1,37mol% de Fe_2O_3 na amostra GV e, 6,2mol% na GVI, 1,03mol% de MnO na GV e 0,26mol% na GVI, 0,66mol% de MgO na GV e 0,72mol% na GVI, que participam como defeitos extrínsecos na amostra. A curva de emissão termoluminescente apresentou um pico intenso em alta temperatura em 470°C para as amostras naturais. Amostras tratadas termicamente em 600°C/1h. e irradiadas com diferentes doses gama mostraram picos em 145, 235 e 335°C em GV e em 145, 200, 250, 335 e 445°C em GVI, mostrando-se mediante a deconvolução da curva TL que GV está formada de seis picos e GVI de sete picos bastante superpostos. Enquanto que em GV os picos de baixa temperatura crescem mais rápido com a irradiação, é o pico em 340°C que aumenta rapidamente em GVI mantendo sua individualidade, porém em ambos casos os picos TL crescem sublinearmente após 100Gy de doses gama. Outras diferenças consideráveis entre as amostras GV e GVI foram observadas do comportamento com os

diferentes tratamentos térmicos, observando-se o aumento da sensibilidade TL somente em GV enquanto que na amostra GVI, não houve a sensibilização, mas, um comportamento bastante caótico. A irradiação ultra-violeta (UV) produz decaimento na intensidade TL, onde em GV a TL residual diminui com a temperatura do pico e em GVI o comportamento é contrário. Estas diferenças não podem ser explicadas baseados somente na diferença do teor de impurezas das amostras e, possivelmente a estrutura cristalina esteja também envolvida. Os íons de ferro e manganês entram na estrutura do grossular, e o cálculo do campo cristalino mostrou que o Fe^{3+} pode ocupar o sítio tetraédrico e octaédrico substituindo o Al e Si. Os íons Mn^{2+} e Fe^{2+} ocupam posições dodecaédricas substituindo o Ca na estrutura. O espectro de EPR apresentou sinais em g=4,3 , 6,0 relacionados ao ferro e, o sinal em g=2,004 devido à interação de troca e dipolar de ambos íons Fe^{3+} e Mn^{2+}. O recozimento das amostras em alta temperatura mostrou que os íons de Fe^{2+} oxidam-se para Fe^{3+} e os íons de Mn^{3+} mudam para Mn^{2+}, respectivamente. Não foi encontrada uma correlação entre os defeitos responsáveis pelos espectros de AO e EPR e os centros que participam na termoluminescência.

Abstract

Garnet is a group of six silicates with the same crystal structure but with chemical formula differing by their cations. Grossular of chemical formula $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ is the second most abundant garnet in Brazil and probably the most colorful of the garnets. Two samples of grossular, named GV and GVI were obtained of Araçuai-Minas Gerais differing by impurities content. These samples were pulverized and sieved for termoluminescence (TL) and electron paramagnetic resonance (EPR) measurements. Polished plates of 2.0mm thickness were prepared for optical absorption (AO) measurements. The X-ray fluorescence has revealed several kinds of impurirties, being the most important 1,37mol% of Fe_2O_3 in GV e, 6,2mol% in GVI, 1,03mol% of MnO in GV and 0,26mol% in GVI, 0,66mol% of MgO in GV and 0,72mol% in GVI, which might participate as extrinsic defects in the samples. The TL glow curve of natural samples shows a high temperature peak at 470°C that is greater in GVI than in GV. Samples heat treated at 600°C/1h and irradiated with different gamma dose present peaks at 145, 235 and 335°C in GV and, 145 200, 250, 335 and 445°C in GVI. However, the glow curve deconvolution shows that in fact GV is formed by six peaks and GVI by seven peaks overlapped. While, the low temperature peaks increase with the dose in GV, it is the last peak in GVI (340°C) that increases fast keeping its individuality, however a similar sublinear dependence with the irradiation dose was founded for both samples. Other differences between these samples refer to the behavior with the pre-irradiation anneal temperature, namely increase in the TL sensibility

is observed only in GV and a caotic behavior in GVI. The UV irradiation produces decay in TL intensity with exposure time. The residual TL diminishes with the peak temperature in GV, being opposite in GVI. The iron and manganese ions can replace some ions in the grossular structure. The crystal field analysis shows that the Fe^{3+} ions occupy tetrahedral and octahedral sites replacing Al and Si, similarly Ca can be substituited by Fe^{2+} and Mn^{2+} in the dodecahedral position. The EPR spectra show signals in g=4.3, g=6.0 related to the iron and g=2.004 signal is due to the dipolar and exchange interactions between Mn^{2+} and Fe^{3+} ions. The high temperature heat treatment of the samples give rise to the change from Fe^{2+} to Fe^{3+} by oxidation and from Mn^{3+} to Mn^{2+} . No correlation between the defects responsible for the AO and EPR spectra and the TL centers was found.

Conteúdo

1 Introdução **1**
1.1 Cristais de Silicatos 1
1.2 Silicatos do grupo granada 6
1.2.1 Estrutura do cristal 7
1.2.2 Química do cristal 10
1.3 Grossular 13
1.4 Trabalhos efetuados até o momento 14

2 Motivação e Objetivos **18**

3 Fundamentos Teóricos **21**
3.1 Rede cristalina, bandas de energia, defeitos pontuais e armadilhas 21
3.1.1 Rede cristalina 21
3.1.2 Bandas de energia 23
3.1.3 Defeitos pontuais e armadilhas 25
3.2 Luminescência 29
3.2.1 Termoluminescência 32
3.2.2 Curva de emissão TL 35
3.2.3 Métodos para calcular E e s das curvas TL 37
3.3 Absorção ótica 39
3.3.1 Causas da absorção 42
3.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR ou ESR) 43
3.4.1 Princípio de Ressonância Magnética 44
3.4.2 Ressonância Paramagnética 46
3.4.3 O fator g 49
3.4.4 Interação Hiperfina(hfs) 50
3.5 Teoria do campo cristalino 53
3.5.1 Alguma terminologia química 53
3.5.2 Teoria de campo cristalino 55
3.5.3 Campo Cristalino 56
3.5.4 Um metal de transição no campo de ligantes 56
3.5.5 Níveis de energia de um elétron de um átomo livre e de um átomo num campo cristalino 59

3.5.6 Separação dos níveis de energia num campo cristalino 62
3.5.7 Parâmetros do campo cristalino 64

4 Materiais e métodos experimentais **67**
4.1 Materiais investigados e sua preparação 67
4.1.1 Preparação das amostras 67
4.1.2 Irradiação 69
4.2 Equipamentos de medidas 69
4.2.1 Termoluminescência 69
4.2.2 Ressonância Paramagnética eletrônica 72
4.2.3 Absorção ótica 75

5 Resultados Experimentais **77**
5.1 Difração de raios X 77
5.2 Fluorescência de raios X 78
5.3 Termoluminescência 79
5.3.1 Amostras naturais 79
5.3.2 Efeito dos tratamentos térmicos e doses de irradiação 80
5.3.3 Espectro de emissão termoluminescente 89
5.3.4 Decaimento isócrono 90
5.3.5 Cálculo da energia de ativação E e o fator de freqüência s 93
5.3.6 Deconvolução das curvas de emissão TL (GCD) 95
5.3.7 Decaimento dos picos TL com a irradiação UV 98
5.4 Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica 100
5.4.1 Amostras naturais 100
5.4.2 Irradiação gama 102
5.4.3 Recozimento em 900°C 105
5.4.4 Decaimento isócrono 106
5.5 Medidas de Absorção Ótica 107
5.5.1 Amostras naturais 107
5.5.2 Efeito da irradiação gama 110
5.5.3 Decaimento isócrono 111
5.5.4 Recozimento em 900°C 113
5.5.5 Cálculo do campo cristalino 115

6 Discussões **117**
6.1 Termoluminescência 117
6.2 Absorção Ótica 120
6.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica 125

7 Conclusões **129**

8 Futuros Trabalhos **133**

Lista de Figuras

1.1 *Tetraedro de SiO_4* 2
1.2 *Grupos de silicatos de acordo com a formação dos tetraedros* 3
1.3 *Distâncias entre os íons de Si e O para o tetraedro e octaedro.* 5
1.4 *Híbrido sp^3 devido à hibridização dos orbitais 3s e 3p do Si.* 6
1.5 *Estrutura tridimensional das granadas mostrando os tetraedros e octaedros alternantes.[Novak e Gibbs, 1971]* 9
1.6 *Campo de estabilidade para granadas em função dos valores de r(X) e r(Y). [Novak e Gibbs, 1971]* 10
1.7 *Variação das simetrias de coordenação em relação ao raio do cátion (R^{2+}, R^{3+}) e ao comprimento da célula unitária (a).[Kostov, 1968]* 12
1.8 *Estrutura cristalina do grossular. Observa-se os octaedros de Al alternantes com os tetraedros de Si.* 14

3.1 *Rede cristalina do NaCl. Este padrão pode ser repetido infinitamente para formar o cristal NaCl.* 22
3.2 *(a)Gráfico de energia para um elétron livre, (b) Gráfico da energia para um elétron numa rede linear de constante igual a a. [Kittel, 1971]* 24
3.3 *(a)Banda de valência parcialmente cheia para um metal no zero absoluto, (b)semicondutor e (c) isolante.[Mckeever, 1985]* 25
3.4 *Defeito Schottky num cristal.* 26
3.5 *Defeito Frenkel num cristal.* 26
3.6 *Níveis de energia num isolante no equilíbrio em zero absoluto. [Mckeever, 1985]* 28
3.7 *Transições comuns em semicondutores e isolantes.* 29
3.8 *Transições de energia envolvidas na produção de (a) Fluorescência (b) Fosforescência.* 31
3.9 *Mecanismo simples da termoluminescência* 33
3.10 *Pico isolado mostrando os principais fatores geométricos.* 35
3.11 *Curva típica do LiF.* 36
3.12 *Energia de ativação em função da temperatura Tstop.* 37
3.13 *Parâmetros do espectro de absorção ótica: comprimento de onda(λ)-freqüência(ν)-energia de transição(E) e transmitância(T)- densidade ótica(D)coeficiente de extinção(α)-coeficiente molar de absorção(ε). [Marfunin, 1975]* 40
3.14 *Vetores momento e campo magnético.* 44

3.15 *(a) Orientação aleatória de spins, (b) Orientação parcial sob a influência do campo magnético, (c) Inversão dos spins pela absorção da microonda e relaxação.[Ikeya, 1993* 47
3.16 *(a) Níveis de energia de um spin como função do campo magnético, (b) Níveis de energía fundamental e excitado e, uma transição induzida por uma absorção ótica.[Ikeya, 1993]* 48
3.17 *Interação hiperfina devido ao spin nuclear ($m = 1/2$ e $m = -1/2$).(a)O spin nuclear orientado na direção do campo magnético produz um campo oposto ao elétron, (b) Para a direção oposta do spin nuclear, o campo ressonante é deslocado para o campo menor. [Ikeya, 1995]* 50
3.18 *Espectro EPR da estrutura hiperfina para íons com spin $S = 5/2$ e spin nuclear $I = 5/2$, por exemplo o Mn^{2+}. [Marfunin, 1975]* 52
3.19 *A estrutura dos compostos de coordenação formado entre o trifluoreto de boro e trimetilamina.* 54
3.20 *Coordenadas polares para o elétron j e ligante i no modelo da carga pontual.* 57
3.21 *Separação devido ao campo cristalino dos orbitais 3d de metais de transição em coordenação (a) cúbica, (b) dodecaédrica, (c) tetraédrica, (d) esférica, (e) octaédrica.[Burns, 1985]* 63
3.22 *Diagrama de Tanabe-Sugano para o MnIII* 66

4.1 *Amostra natural de grossular V* 68
4.2 *Amostra natural de grossular VI* 68
4.3 *Esquema do leitor TL utilizado. Para o espectro de emissão utilizamos um monocromador para separar os comprimentos de onda desejados.* 70
4.4 *Curvas de transmissão dos filtros* 71
4.5 *Espectrômetro Bruker EMX* 73
4.6 *Diagrama da ponte de microondas* 74
4.7 *Espectrofotômetro CARY 500* 76

5.1 *Difração de Raios X para as duas amostras. Na figura apresenta-se também o difratograma padrão.* 78
5.2 *Fluorescência de Raios X para o grossular GV e GVI* 79
5.3 *Curva de emissão termoluminescente das amostras naturais, grossular V (GV) e grossular VI (GVI).* 80
5.4 *Curvas TL da amostra GVI para doses baixas até 3Gy. Para estas doses o pico em 200 °C é também observado. A amostra foi previamente recozida em 600°C por 1 hora.* 81
5.5 *Curva termoluminescente para a amostra GV com TT de 600°C e diferentes doses de radiação gama.* 82
5.6 *Curva termoluminescente para a amostra GVI com TT de 600°C e diferentes doses de radiação gama.* 82
5.7 *Comportamento dos picos TL com as diferentes doses de radiação gama para GV. Observe-se a linearidade do pico em 140°C até aproximadamente 1kGy.* 83

5.8 *Comportamento dos picos TL de GVI com as diferentes doses de radiação gama.* 83
5.9 *Curva de emissão TL para a amostra GV com TT 900°C mais dose de radiação gama.* 84
5.10 *Curva de emissão TL para GVI com TT 900°C mais diferentes doses de radiação gama.* 85
5.11 *Crescimento dos picos TL da amostra GVI com TT 900°C mais diferentes doses de radiação gama.* 85
5.12 *Efeito do tratamento térmico (TT) na amostra GV com irradiação de 1kGy.* 86
5.13 *Efeito do tratamento térmico (TT) na amostra GVI com irradiação de 1kGy)* 87
5.14 *Comportamento dos picos TL com os diferentes TT para GV.* 88
5.15 *Comportamento dos picos TL com os diferentes TT para GVI.* 88
5.16 *Espectro de emissão termoluminescente para a amostra GV, obtido apartir de medidas monocromáticas* 89
5.17 *Espectro de emissão termoluminescente para a amostra GVI, obtido apartir de medidas monocromáticas.* 90
5.18 *Decaimento isócrono da curva TL da amostra GV.* 91
5.19 *Decaimento isócrono da curva TL da amostra GVI.* 92
5.20 *Decaimento isócrono do pico TL em 270°C da amostra GV.* 92
5.21 *Decaimento isócrono de alguns picos TL da amostra GVI.* 93
5.22 *Energias de ativação dos picos TL para as duas amostras, GV e GVI.* . . . 94
5.23 *Pre-aquecimento durante 10 segundos para isolar o pico em 340°C da amostra GVI. A energia de ativação foi calculada utilizando a equação (2.16).* . 94
5.24 *Deconvolução da curva TL da amostra GV. O último pico foi adicionado, considerando os valores de E e s obtidos da amostra GVI.* 97
5.25 *Deconvolução da curva TL de GVI. Observamos que a curva termoluminescente de GVI está formada por seis picos.* 97
5.26 *Decaimento do sinal TL com a irradiação UV para a amostra de grossular GV e a equação de ajuste exponencial, onde* A_1, t_1 *e* Y_o *são constantes.* Y_o *representa a TL residual.* 98
5.27 *Decaimento do sinal TL com a irradiação UV para o grossular GVI e a equação de ajuste, onde* Y_o *é a TL residual.* 99
5.28 *Espectro EPR das amostras naturais. O sinal em g=2,004 estende-se de 3000 a 4000 Gauss. Na amostra GVI os sinais menores superpostos ao sinal maior foram identificados como de* Mn^{2+} *e, os sinais menores em g=4,3 e 6,0 são devidos a* Fe^{3+}. 101
5.29 *Dependência dos sinais EPR com a potência da microonda para as duas amostras.* 102
5.30 *Sinal em g=4,3 e g=6,0 com diferentes doses de radiação para ambas as amostras.* 103
5.31 *Comportamento do sinal em g=4,3 (*Fe^{3+}*) com a irradiação gama. As amostras foram irradiadas com doses de 50Gy a 50kGy para GV e, de 50Gy a 1kGy para GVI.* 103

5.32 *Comportamento do sinal em g=2,004 com a dose de radiação. São apresentadas as quatro medidas realizadas para a amostra GV.* 104
5.33 *Comportamento do sinal em g=2,004 com a dose de radiação. São apresentadas as duas medidas para a amostra GVI, realizadas em equipamentos diferentes.* 104
5.34 *Espectro EPR da amostra GV com tratamento térmico em 900°C durante 1 hora.* 105
5.35 *Decaimento isócrono do sinal em g=2,004 para as duas amostras.* 106
5.36 *Decaimento isócrono do sinal em g=4,3 para as duas amostras* 107
5.37 *Espectro de absorção para o grossular GV. Na região entre 350 e 450nm a intensidade das bandas é muito pequena.* 108
5.38 *Espectro de absorção para o grossular GVI.* 108
5.39 *Efeito da dose gama nas bandas de absorção para o grossular GV.* 110
5.40 *Efeito da dose gama nas bandas de absorção da amostra GVI.* 111
5.41 *Decaimento isócrono das bandas de absorção do grossular GV.* 112
5.42 *Decaimento isócrono das bandas de absorção do grossular GVI. Observe-se o decaimento das bandas em 1230 e 1750nm.* 112
5.43 *Espectro de absorção da amostra GV com tratamento térmico de 900°C/1h.* 113
5.44 *Tratamento térmico de 900°C na amostra GVI. O crescimento da banda em 900 nm indica também o processo de oxidação.* 114
5.45 *Diagrama de Tanabe e Sugano para o Fe^{3+} na posição tetraédrica e octaédrica. Os círculos representam os valores da energia calculados usando os parâmetros de Racah obtidos do espectro de absorção.* 116

6.1 *Desdobramento dos níveis de energia do Fe^{2+}.[White, 1972]* 122
6.2 *Variação dos níveis de energia na configuração d^5 com diferentes valores dos parâmetros Racah [Marfunin, 1975].* 124
6.3 *Depêndencia da intensidade e largura do sinal EPR com a concentração de Fe_2O_3 para vidros de TeO_2. O comportamento é similar para os sinais em g=4,3 e g=2,004. [Ardelean, 2003]* 127
6.4 *Depêndencia do sinal de Mn^{2+} com a concentração de manganês (x) para o $TeO_2 25 B_2O_3 5 PbO$. A figura a direita apresenta o mesmo sinal para uma concentração de 0,3% de Mn em $TeO_2 25 B_2O_3 5 PbO$, podemos ver que as linhas hiperfinas ainda são observadas.[Ardelean, 2003]* 127

Lista de Tabelas

1.1 *Grupo granada* 8
1.2 *Número e tipo de arestas compartilhadas na estrutura da granada* 9

3.1 *Tipos de redes cristalinas* 23
3.2 Valores de b_γ e c_γ 38
3.3 *O campo magnético ressonante H_o para o sinal em g=2,0* 49
3.4 *Alguns ligantes típicos, comuns em cristais iônicos inorgânicos da física de materiais* 54
3.5 *Termos resultantes das configurações d^n* 64
3.6 *Separação do campo cristalino dos termos de Russell Saunders para as configurações d^n num campo cristalino octaédrico* 64

5.1 *Energia de ativação e fator de freqüência para GV e GVI* 95
5.2 *Temperatura e fator de freqüência para GV* 96
5.3 *Temperatura e fator de freqüência para GVI* 96
5.4 *Parâmetros de ajuste das curvas de decaimento UV para GV* 100
5.5 *Parâmetros de ajuste das curvas de decaimento UV para GVI* 100

Capítulo 1

Introdução

1.1 Cristais de Silicatos

Os elementos mais abundantes da terra são oxigênio (46,6%) e silício (27,7%). Os minerais que são formados pela mistura desses dois elementos e óxidos de cátions são denominados silicatos, os quais são considerados como os minerais mais abundantes, interessantes e complicados na crosta terrestre. Aproximadamente 30% dos minerais comuns são silicatos e os geólogos estimam que 90% da crosta terrestre é formada por silicatos. Os compostos de silício são encontrados não só na litosfera, mas também na hidrosfera, especialmente na forma de sílica dissolvida.

Como várias outras substâncias, os silicatos podem ser encontrados como sólidos (cristalinos e amorfos) e em solução. Em nosso caso o interesse é pelos silicatos em forma de mono e policristal. Na modelagem estrutural dos cristais, grupos de átomos conectados por ligações especialmente fortes são representados por poliedros.

A unidade básica química dos silicatos é o grupo aniônico formado pelo tetraedro SiO_4 com quatro cargas negativas (-4). O íon central silício tem carga de quatro positivo, enquanto que o oxigênio tem uma carga de dois negativo (-2) e assim cada ligação de silício-oxigênio é igual à metade da energia total de ligação do oxigênio. Esta condição deixa aos oxigênios com a opção de ligar-se a um outro íon de silício e conseqüentemente

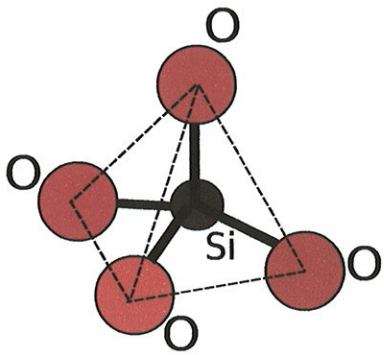

Figura 1.1: *Tetraedro de* SiO_4

de ligar um tetraedro SiO_4 a outro e outro.

As estruturas complicadas que estes tetraedros de silicatos formam é realmente surpreendente. Eles podem formar unidades simples, unidades duplas, cadeias, anéis e estruturas mais complicadas. As diferentes formas em que os tetraedros de silicatos podem estar ligados faz da classe dos silicatos a maior e mais interessante dos minerais. Enquanto as fases contendo tetraedros $[SiO_4]$ como parte aniônica são chamadas tetraoxosilicatos, aquelas que são formadas de octaedros $[SiO_6]$ são denominadas hexaoxosilicatos. Na prática, somente poucos hexaoxosilicatos são conhecidos, mas num sentido geral todos eles são referidos como *silicatos*.

Os tipos de silicatos são classificados de acordo com a formação interativa dos tetraedros. Cada grupo tem uma correta relação entre o silício e o oxigênio, mas em alguns minerais os átomos de silício são substituídos por outros átomos. Em muitas instâncias, os íons de silício são substituídos pelos de alumínio e, em geral, por outros elementos em muito menor grau, por exemplo, o germânio, titânio, ferro, berílio, e fósforo. Os grupos de silicatos são:

- Nesosilicatos ou ortosilicatos (tetraedros simples isolados, ex. olivino)
- Sorosilicatos (dois tetraedros unidos por um vértice formando um grupo $[Si_2O_6]^{-2}$, ex. epidoto)

- Inosilicatos (cadeias unitárias e cadeias duplas de tetraedros, ex. piroxenos e anfíboles)
- Ciclosilicatos (dois, três o quatro tetraedros unem-se formando anéis, ex.turmalina)
- Filosilicatos (os tetraedros formam folhas(sheets) de arranjo hexagonal, ex. micas e argilas)
- Tectosilicatos (os tetraedros formam uma rede complexa com presença do alumínio em lugar do silício em alguns dos tetraedros o que requer a presença de cátions diversos ($Na^+, Ca2+, K^+$), ex. feldspatos e quartzo).

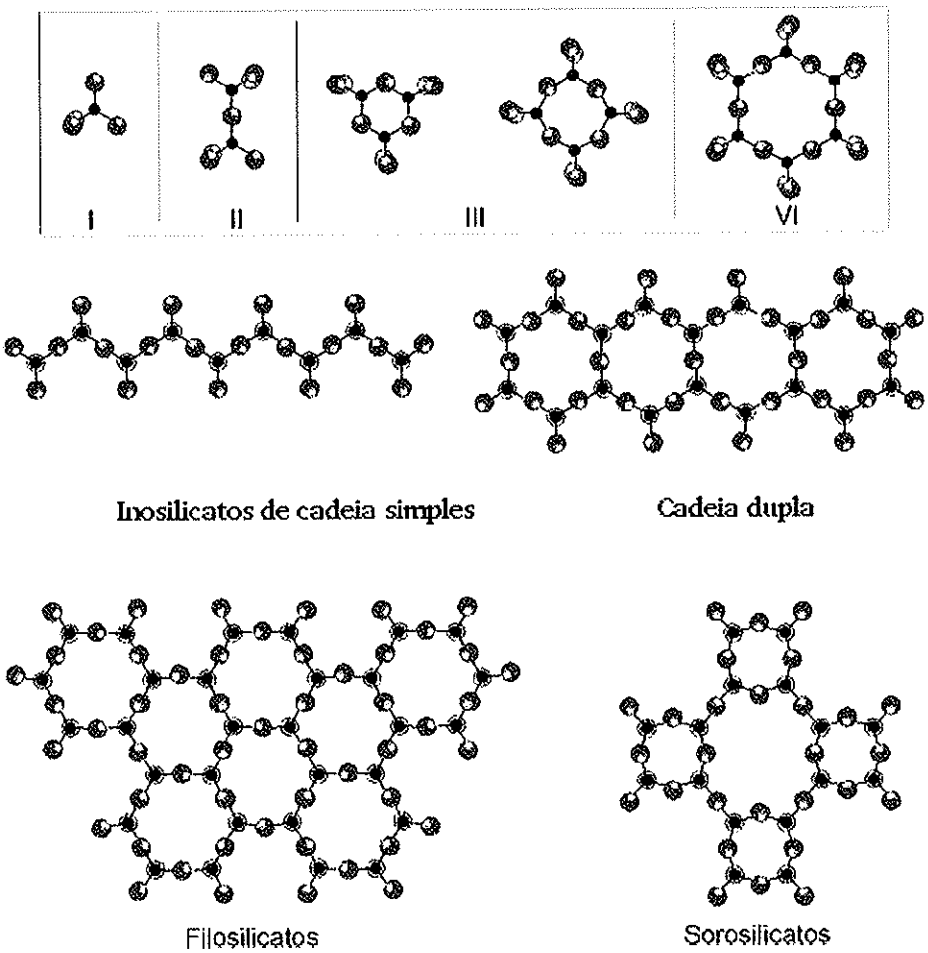

Figura 1.2: *Grupos de silicatos de acordo com a formação dos tetraedros*

Muitos dos minerais de silicatos tem uma importância muito grande na vida humana, desde aplicações geológicas, produção de vidros e cerâmicas, construções diversas, até na indústria eletrônica, que teve grande impacto na segunda metade do século XX. A ampla aplicação diversificada de silicatos se deve à grande variação em suas propriedades, que por sua vez se deve ao número de diferentes fases de silicatos e à diversidade de suas estruturas.

Fórmula geral e química dos silicatos

A fórmula geral dos silicatos é:

$$M'_{r'}M''_{r''}...S_sO_t$$

Onde M', M'' são cátions, ou na forma de óxidos:

$$q'M'r'Oq''M''r''O...sSiO_2$$

Todos os silicatos contem ligações tipo $Si-O-M$, onde os cátions M podem ser mono, di, tri, tetra e pentavalentes, e metálicos ou fortemente metálicos. A energia de ligação $Si-O$ é consideravelmente mais alta do que a ligação $Si-M$ e, quase duas vezes maior que do $Si-Si$. Geralmente os íons metálicos são maiores e têm valência menor do que o Si, assim, as ligações $M-O$ são mais fracas comparadas com as ligações $Si-O$ [1]. Portanto, o silício atrai mais fortemente os íons de oxigênio do que os íons de metais, formando tetraedros $[SiO_4]$. Isto explica porque geralmente as distâncias entre os íons de Si e O são menores que as distâncias entre os íons M e O.

Se M, é um metalóide a ligação $M-O$ pode ser comparável com a ligação $Si-O$. Assim, os átomos de silício podem atrair íons de oxigênio a uma distância maior deixando espaço para os seis oxigênios ao redor de cada Si numa coordenação octaédrica (*figura 1.3*).

Em condições ordinárias, para uma dada composição, a fase que contém o silício em coordenação octaédrica deve ser, energeticamente, menos favorável do que aquela com o silício em coordenação tetraédrica.

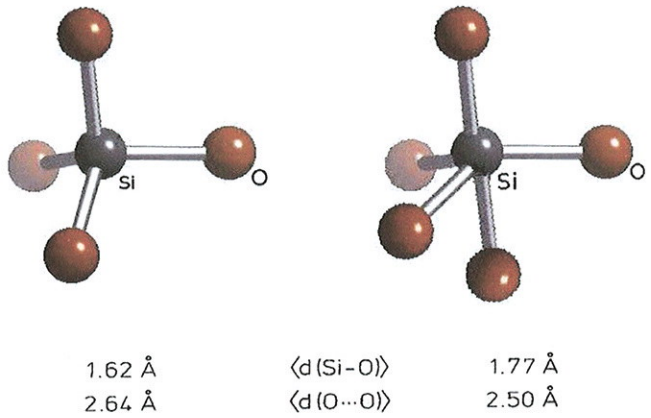

Figura 1.3: *Distâncias entre os íons de Si e O para o tetraedro e octaedro.*

A ligação entre o silício e o oxigênio é, geralmente, considerada como parcialmente iônica e parcialmente covalente. No modelo iônico as estruturas de silicatos são governadas pela sua composição química, pelas distâncias entre os íons e, pelas suas cargas.
De acordo com o modelo iônico, os íons de oxigênio tendem a formar poliedros, os Si^{4+} ocupam os centros tetraédricos e octaédricos entre os íons de oxigênio. Por outro lado, os íons M podem também, ocupar lugares tetraédricos e octaédricos, desde que possuam o tamanho e a carga adequadas, se não, eles podem ocupar os espaços livres entre os íons de oxigênio o que distorce a distribuição dos íons O.

A natureza covalente da ligação $Si - O$ é tratada utilizando o conceito de ligação de valência. A configuração eletrônica de um átomo de Si no estado fundamental é

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p'_x 3p'_y$$

Assim, o estado $3p$ possui dois elétrons e, somente 6eV são necessários para promover um elétron do nível $3s$ para o $3p$. A energia de promoção requerida é obtida pela formação da ligação. Visto que, a diferença de energia entre os níveis $3s$ e $3d$ de silício é próximo a $11eV$ e, aproximadamente igual à diferença de energia entre o nível $3d$ do Si e o nível

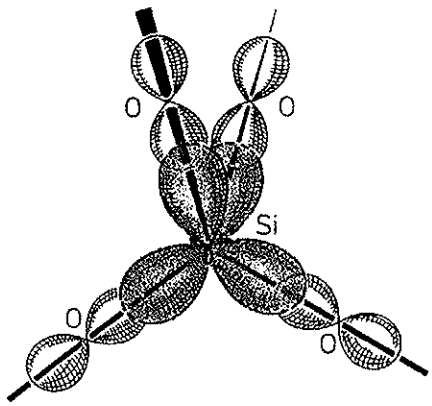

Figura 1.4: *Híbrido sp^3 devido à hibridização dos orbitais $3s$ e $3p$ do Si.*

$3p$ do O, os nove orbitais da camada externa de valência podem participar da ligação. O grau de participação dos orbitais d do Si na ligação depende do tipo de ligantes e de sua eletronegatividade.

Considerando as ligações $Si - O$ do tetraedro $[SiO_4]$, existe uma forte hibridização dos orbitais $3s$ e $3p$ do silício, formando um híbrido sp^3 com os quatro orbitais híbridos equivalentes de oxigênio apontando para os vértices do tetraedro (*figura 1.4*). Cada lóbulo de um híbrido sp^3 de Si pode-se superpor com o orbital $2p$ do átomo de oxigênio para formar uma ligação σ (o máximo da densidade eletrônica de superposição está sobre a linha $Si - O$). Além das ligações σ, há também uma superposição dos orbitais $2p$ de oxigênio com os orbitais d do silício, que resulta na formação da ligação π (o máximo da superposição dos orbitais se encontra fora da linha $Si - O$).

1.2 Silicatos do grupo granada

Granada é um grupo de minerais caracterizados pela suas diversidades químicas, físicas e outras. Esta diversidade é causada, em parte, pela habilidade da estrutura da granada para acomodar cátions com uma escala larga de tamanhos e estados de valência. Esta variação

química resulta em uma sucessão de cores de branca, vermelha clara, marrom, amarela e verde, à preta. As granadas podem ocorrer com fases estáveis em uma escala larga de pressões, temperaturas e ambiente químico. Embora sejam mais geralmente associadas com as rochas metamórficas regionais, são encontrados também em rochas ígneas.

1.2.1 Estrutura do cristal

Menzer [2] em 1926, determinou a estrutura do cristal de grossular, que é um dos membros do grupo granada, usando a técnica de difração em pó e, estabeleceu, mais tarde, a igualdade da estrutura com a dos silicatos restantes do grupo granada (1928). A fórmula geral para o grupo coletivo da granada é $\{X_3\}[Y_2](Z_3)O_{12}$, com oito unidades da fórmula por célula unitária, onde $\{\}$ refere-se a uma estrutura triangular dodecaédrica, $[]$ refere-se a uma estrutura octaédrica, e $()$ refere-se a uma estrutura tetraédrica. Os cátions X-, Y - e Z - ocupam locais especiais os quais são fixados pela simetria do grupo espacial, quando o oxigênio ocupa uma posição geral com coordenadas variáveis, xyz. As granadas naturais comuns possuem uma célula unitária cúbica de face centrada com simetria espacial de grupo $Ia3d$.

As granadas comuns estão compostas de variados cátions di -, tri -, e tetravalentes; que são Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn e Fe. Winchell [3] dividiu os silicatos do grupo granada em dois grupos (1) Ugrandita com $X = Ca$: Uvarovita, Grossular e Andradita, e composições intermediárias; e (2) Piralspita com $X \neq Ca$: outros três membros, Piropo, Almandina, Esperssatita e, também, componentes intermediários, cujos nomes são acrônimos derivados das abreviaturas dos membros em cada grupo. As ugranditas mostram aumento na regularidade do dodecaedro indo do grossular para a andradita com uma ligeira mudança no tetraedro e octaedro. As piralspitas também apresentam pequenas ligações do $Si - O$ e arestas compartilhadas, que são menores que os lados não compartilhados [4]. Enquanto o número de análises químicas aumenta, mais granadas naturais começam a ser encontradas.

Ver tabela 1.1.

Tabela 1.1: *Grupo granada*

Tipo de granada	**n**	**D**	**a(Å)**	*Fórmula química*
Piropo	1,714	3,582	11,459	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$
Almandina	1,830	4,318	11,526	$Fe_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$
Esperssatita	1,800	4,190	11,621	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$
Grossular	1,734	3,594	11,851	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
Andradita	1,887	3,859	12,056	$Ca_3(Fe^{3+},Ti)_2Si_3O_{12}$
Uvarovita	1,865	3,83	11,996	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$
Hidrogrossular	1,734	3,594	11,85	$Ca_3Al_2Si_2O_8(SiO_4)_{1-m}(OH)_{4m}$
	1,675	3,13	12,16	

Na tabela, **n** é o índice de refração, **D** é a densidade e, **a** é o parâmetro da rede.

Há três tipos de poliedros de coordenação na estrutura da granada. O cátion X é coordenado por oito oxigênios em uma configuração poliédrica que é descrita como um cubo distorcido ou, alternativamente, como um dodecaedro triangular, o cátion Y é coordenado por seis oxigênios na configuração poliédrica de um octaedro ligeiramente distorcido e o cátion Z é coordenado por quatro oxigênios em um tetraedro distorcido. Se consideramos somente o tetraedro ZO_4 e o octaedro YO_6 na estrutura da granada, vemos que existe uma cadeia contínua ao longo da qual o tetraedro compartilha cada vértice com o octaedro adjacente e vice-versa, quer dizer consiste de tetraedros de SiO_4 e octaedros YO_6 alternados, que tem em comum seus vértices formando uma estrutura tridimensional contínua *(figura 1.5)*, o que resulta num alto porcentagem de arestas compartilhadas (*tabela 1.2*). Como dois tetraedros não têm vértice em comum, a estrutura é classificada como um ortosilicato. As altas porcentagens de arestas compartilhadas podem explicar a relativa alta densidade e índice de refração das granadas.

O comprimento da aresta da célula, dentro do grupo granada, é de uso considerável como uma forma de diagnóstico e é de fácil obtenção. Supondo que a aresta da célula é

Tabela 1.2: *Número e tipo de arestas compartilhadas na estrutura da granada*

Poliedro	**Arestas compartilhadas**
Tetraedro	2 com o dodecaedro triangular
Octaedro	6 com o dodecaedro triangular
Dodecaedro triangular	2 com o tetraedro triangular
	4 com o octaedro
	4 com outros tetraedros triangulares

uma função aditiva das proporções moleculares dos membros extremos do grupo granada, uma fórmula pode ser escrita relacionando a aresta da célula aos números e tipo de íons metálicos para cada "molécula"particular da granada. Assim:

$$a(nm) = 0,904 + 1,61r(X) + 1,89r(Y)$$

Onde os $r(X)$ e $r(Y)$ são os raios médios, em nm, dos cátions X e Y.

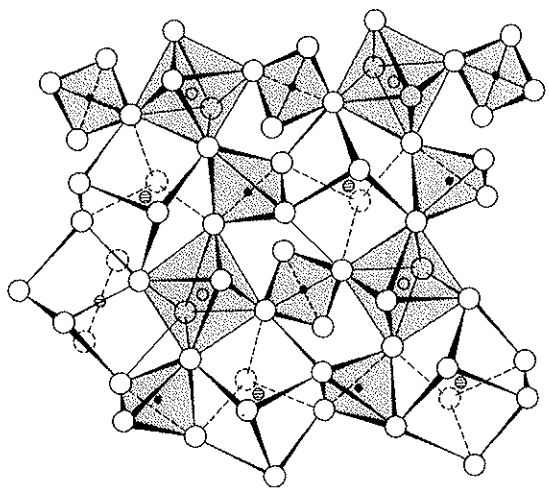

Figura 1.5: *Estrutura tridimensional das granadas mostrando os tetraedros e octaedros alternantes.[Novak e Gibbs, 1971]*

Os parâmetros da célula para granadas, com um intervalo amplo de valores de $r(X)$ e $r(Y)$, fornecem informações sobre o papel e tamanho dos cátions não-tetraédricos na de-

terminação da "estabilidade"estrutural. Assim, sob certas hipóteses, como o comprimento da ligação $Si - O < 0,166nm$, distâncias $O - O$ de arestas octaédricas e dodecaédricas, é possível delinear o campo de "estabilidade"para o qual combinações compatíveis de cátions são possíveis (*figura 1.6*), isto é, dentro deste campo, pode ser encontrado um membro do grupo granada, com cátions X e Y.

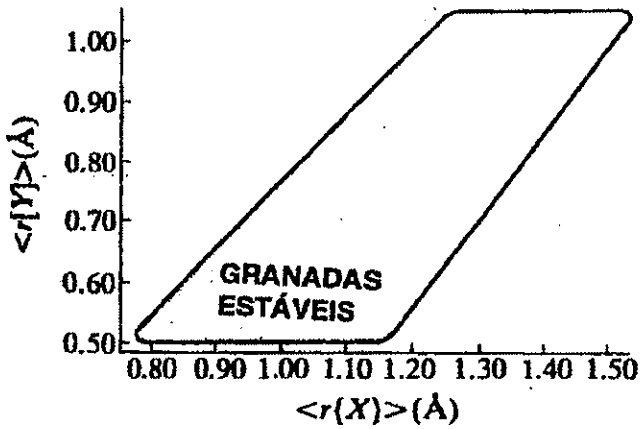

Figura 1.6: *Campo de estabilidade para granadas em função dos valores de r(X) e r(Y). [Novak e Gibbs, 1971]*

1.2.2 Química do cristal

Estudos na química do cristal dos silicatos da granada foram publicados por Zemann [5] e Novak e Gibbs [6]. Embora as ligações entre Si-O sejam aproximadamente 50% de caráter covalente, os cátions que tem coordenação 6 e 8 (Ca, Mn, Fe, Mg, Al) formam predominantemente ligações iônicas. Aplicações quantitativas da teoria simples de ligações iônicas para silicatos de granada pouco têm sido feitas.

Born e Zemann [7] usaram um modelo iônico que inclui interação coulombiana para calcular a mudança na posição do tetraedro SiO_4 como função do raio do cátion X.

Bloomfield et al. [8] e Runciman e Sengputa [9] utilizaram o modelo de carga pontual

para calcular o desdobramento do Fe^{2+} em silicatos de granada. Zemann [5] sugeriu que o Fe^{2+} e Mn^{2+} podem ser acomodados mais facilmente dentro da estrutura do $[Al_2](Si_3)O_{12}$ do que o ligeiramente menor Mg^{2+} ou o ligeiramente maior Ca^{2+}. Outros resultados sugerem que os silicatos de granada com cátions X maiores que o Ca^{2+} ou menores que o Mg^{2+} são instáveis.

O tetraedro de $Si - O$ é distorcido em todas as granadas, esta distorção é também afetada pelo tamanho do cátion X e, especialmente, em granadas de alumino-silicatos. Novak e Gibbs [6] encontraram que as arestas compartilhadas e as não compartilhadas aumentam e diminuem em comprimento, respectivamente, assim como o raio do cátion X aumenta. Portanto o tetraedro é mais distorcido no piropo do que no grossular. Quantidades menores de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Al e P foram reportadas ocupando o sítio tetraédrico em granadas naturais. Os cátions Y que ocupam o sítio octaédrico são tipicamente Al, Fe^{3+} e Cr e, com menor freqüência os íons de V^{3+}, Zr, Ti e Fe^{2+}. O octaedro YO_6 é ligeiramente distorcido na estrutura da granada, sendo mais regular que o octaedro encontrado em outros silicatos como no grupo de olivinas e humitas. Entre os principais elementos de transição, que ocupam o lugar do dodecaedro triangular nos silicatos de granada, estão o Mg, Fe^{2+}, Mn e o Ca.

Existe uma forte interdependência entre a geometria do poliedro e a química do poliedro adjacente. A análise química dos seis tipos de granada natural mostrou que não há uma espécie pura. Assim, TiO_2, Fe_2O_3, MnO, MgO e CaO são encontradas em todas as granadas. É raro encontrar piropo contendo mais de 80% de moléculas de piropo, a maioria contém de 40 a 70% somente, sendo comum 3 a 8% de Cr_2O_3.

A almandina é a espécie mais comum do grupo granada. Em geral, ela contém moléculas de piropo e espessartita, além de conter grossular em muitos casos.

O grossular forma com a andradita uma série contínua substituindo Al^{3+} por Fe^{3+}. Tem-se encontrado também, granadas esverdeadas pela presença de Cr, que o confunde

com a uvarovita; o teor de cromo não é grande e é chamado por isso grossular crómico. A cor das granadas é extremadamente variável, mas depende principalmente do teor de Fe, Mn, (e Cr) nelas presentes.

As granadas apresentam um forte poder de cristalização [10]. A estrutura de granada hospeda íons de metal de transição em sítios de três diferentes simetrias de coordenação.

a)Óctupla (dodecaedro triangular, aproximando-se do cubo, simetria de ponto D_2)

b)Sêxtupla(octaedro trigonalmente distorcido, simetria de ponto C_3i)

c)Quádrupla(tetraedro regular, simetria de ponto T_d)

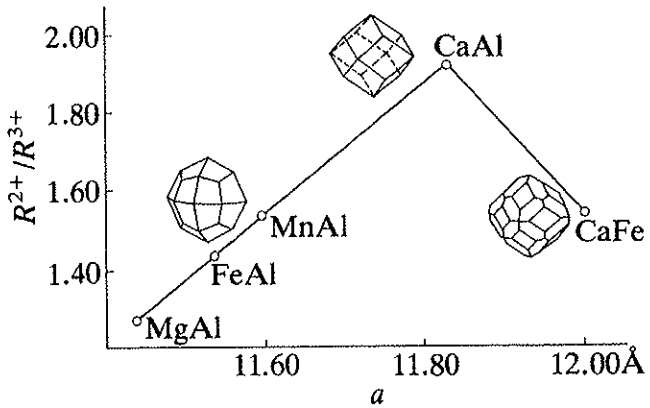

Figura 1.7: *Variação das simetrias de coordenação em relação ao raio do cátion (R^{2+}, R^{3+}) e ao comprimento da célula unitária (a).[Kostov, 1968]*

Os ajustes da estrutura com o aumento da temperatura no piropo, grossular, espessartita e andradita são similares, já que não apresentam mudanças significativas na distância interatômica do $Si-O$, enquanto, que as distâncias médias do octaedro $\langle Y-O\rangle e\langle X-O\rangle$ aumentam de forma linear.

No grossular, não ocorre rotação do tetraedro e a distorção do octaedro AlO_6 não muda com a temperatura. Assim, o grossular apresenta uma das menores expansões térmicas da célula unitária de todas as granadas com $Y = Al$.

1.3 Grossular

O grossular é a granada de cálcio e alumínio que faz parte do grupo ugrandita e, que tem como molécula substitucional predominante a andradita, enquanto que as quantidades de almandina, piropo e espessartita são menores.

Os elementos que podem substituir as moléculas de grossular são muitos. O grossular verde foi reportado em várias localidades em Kenia; neste caso os íons de V^{3+} substituem o Al resultando em moléculas de $Ca_3V_2Si_3O_{12}$. Quantidades de zinco foram também encontradas no grossular e, também discutiram a ocorrência de boro em grossular-andradita [4].

O grossular apresenta muitas possibilidades de cor e é provavelmente o mais colorido das granadas, além de ser o segundo mais abundante no Brasil. A cor do grossular é determinada principalmente pelo teor de Fe e Mn nele contidos. As cores mais típicas de grossular são amarelo-ouro ou vermelho-marrom, marrom claro ou cor canela. A hessonita, é o nome usado para as variedades de cor amarelado e avermelhado escuro que refere-se ao grossular de menor dureza comparado com o zircão. A presença de Cr pode dar uma cor verde vivo ao cristal; a cor verde clara e marrom esverdeada muitas vezes se devem a presença do Fe.

O grossular se cristaliza no sistema cúbico de forma rômbico dodecaédrico, sendo também encontrado na forma icositetraédricas com 24 lados. O sistema cristalino é isométrico; $4m\bar{3}2/m$ e pertence ao espaço $Ia3d$.

A estrutura cristalina do grossular consiste essencialmente de tetraedros SiO_4 alternantes com octaedros de AlO_6 , que têm vértices comuns formando uma estrutura tridimensional contínua *(figura 1.7)*, como já foi mencionado.

A simetria dos cristais de granada é D_2, correspondente à simetria efetiva D_{2h} que representa somente uma pequena distorção da simetria cúbica. Os oito ligantes se encontram

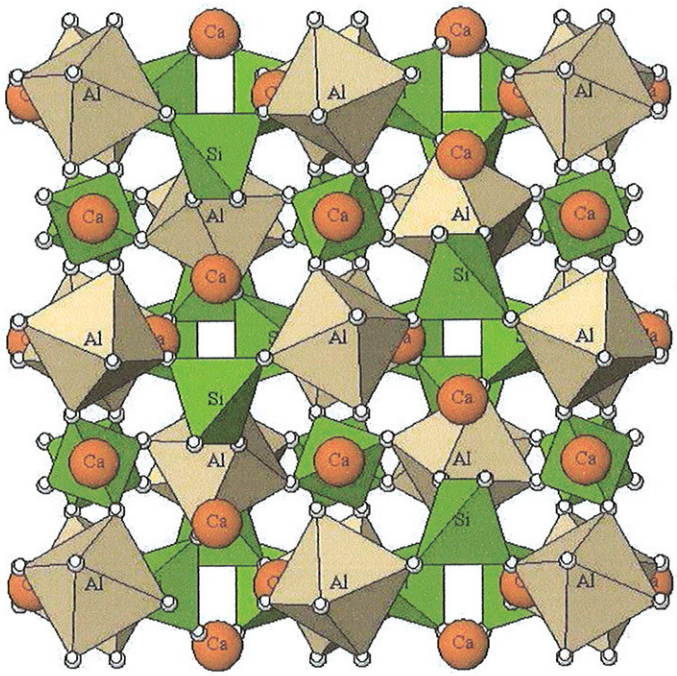

Figura 1.8: *Estrutura cristalina do grossular. Observa-se os octaedros de Al alternantes com os tetraedros de Si.*

nos vértices do cubo distorcido e formam dois conjuntos de quatro ligantes. Por esta razão o potencial da carga ordenada no átomo central é fortemente dependente do inverso do cubo e da quinta potência da distância das cargas vizinhas. E como esta carga depende do grau de ligação homopolar com os átomos de oxigênio, no campo do vizinho mais próximo, o campo e conseqüentemente a separação responsável pela absorção ótica é criticamente dependente do grau de covalência no grupo de silicatos.

1.4 Trabalhos efetuados até o momento

As granadas formam uma classe importante de materiais que são aplicados em vários dispositivos, incluindo memórias de computadores , lasers e elementos ópticos de microondas. Estes materiais são estáveis sob uma ampla faixa de pressão e temperatura e têm sido amplamente usados em geotermômetros, geobarômetros, entre outros.

Devido a sua grande importância, as granadas têm sido o assunto de muitas pesquisas teóricas e experimentais. Muitos trabalhos foram publicados acerca da estrutura cristalina [11], freqüência óptica [12, 13], constantes elásticas [14], equações de estado [15, 16, 17], calor específico [18, 19] e expansão térmica [20].

Medidas de espalhamento inelástico de nêutrons forneceram a densidade de estados para fónons na almandina, piropo e grossular [21]. Cálculos teóricos da estrutura cristalina [22, 23] , equação de estado e deslocamentos atômicos [22] e, propriedades termodinâmicas [23]também foram reportadas.

As relações geométricas na estrutura das granadas foram descritas por Novak and Gibbs [6]. Antes Abrahams e Geller [24] e Prandl [25] reportaram refinamentos da estrutura do grossular.

Sydney P. Clark [26], foi um dos primeiros a realizar medidas do espectro de absorção ótica(AO) das granadas, obtendo as principais bandas para o diopsidio e olivino, e pequenas bandas no grossular. As bandas perto de 1250nm foram interpretadas como devido ao íon Fe^{2+}.

P. Bloomfield, et al [8], calcularam o desdobramento do campo cristalino do íon Fe^{2+} em almandina para várias distribuições de cargas dentro do íon $(SiO_4)^{-4}$. O melhor ajuste com dados experimentais de absorção ótica foi obtido com aproximadamente 50% de ligação covalente entre $Si - O$ e com carga efetiva nuclear do Fe menor em 10% da determinada pelas regras de Slater.

Manning [27, 28, 29] estudou o espectro de AO e identificou as bandas devidas ao íon Fe^{3+} nas posições tetraédricas e octaédricas. Posteriormente, Moore and White [30] obtiveram o espectro de AO de 19 diferentes tipos de granadas. Utilizando a variação da intensidade das bandas em função da sua composição e, o diagrama de níveis de energia obtido pelo cálculo de campo cristalino, identificaram as bandas em 370, 549, 500, 450, 437nm devidas ao Fe na posição tetraédrica e octaédrica. E a banda em 409nm foi iden-

tificada como devida ao Mn^{2+} por comparação com o espectro de outros materiais que contém o íon Mn na sua estrutura.

Moore e White [30] sugeriram que as bandas em 1290 e 1700nm são devidas às transições permitidas para os níveis $^5B_3$ e $^5B_2$. Posteriormente Runciman e Sengupta [9] reexaminaram as bandas intensas de AO, que se encontram no infravermelho próximo, usando o modelo de carga pontual. As bandas em 2220, 1620 e 1277nm foram atribuídas às transições do estado fundamental $(d_z^2(A))$ para os orbitais $d_{xy}(B_1), d_{zx}(B_2), ed_{yz}(B_3)$, respectivamente.

Loeffler e Burns [31] obtiveram o espectro de AO para diferentes cristais e encontraram as transições de campo cristalino que são responsáveis pela cor do cristal, como no caso da ametista e a aquamarina. Eles consideraram que a cor de um mineral determinada por um metal de transição não depende somente da simetria e distorção do lugar que ele ocupa, mas, também, do estado de oxidação em que ele se encontra.

Amthauer, et al. [32] obtiveram o espectro Mössbauer do ^{57}Fe de almandina-grossular, andradita-grossular. Eles atribuíram a posição dodecaédrica para o Fe^{2+}, e o Fe^{3+} na posição octaédrica e tetraédrica. O dupleto Fe^{2+} na posição dodecaédrica indica alto estado iônico, por outro lado o Fe^{3+} revela a dependência das substituições catiônicas nas posições dodecaédricas, octaédricas e possivelmente tetraédricas.

Frentrup e Langer [33] estudaram as bandas de AO devidas ao íon Mn^{3+} nas granadas grossular-espessartita. Eles encontraram que o Mn^{3+} pode ocupar posições octaédricas e possui uma energia de estabilização do campo cristalino menor do que os outros silicatos que contém Mn^{3+}, como a piemontita.

Cohen-Addad et.al [34] estudaram a substituição $SiO_4 \rightarrow (OH)_4$ em hidrogranadas. Um estudo comparativo com a estrutura do grossular, mostrou que as dimensões do octaedro AlO_6 não muda significativamente durante a substituição e que não há formação de $(OH)_4$ estrutural.

Wilkins e Sabine [35] determinaram a presença de várias quantidades de íons OH nas estruturas de vários anhidrosilicatos, encontraram assim em 4 amostras de grossular entre 0,056 e 2,29 % de água. Posteriormente, Rossman e Aines [36] examinaram cristais de grossular de 33 localidades diferentes procurando por indicações de OH^- ou H_2O no espectro de infravermelho. Os resultados mostraram que o teor de OH no grossular varia de 12,8% a 0,005%, concluindo que essencialmente todos os cristais de grossular contém OH, o qual pode-se encontrar em outras posições, além do ambiente tetraédrico.

Link e Bank [37] analisaram três tipos de grossular utilizando microscopia eletrônica e espectro de absorção nas regiões UV e IR. O grossular tipo I foi definido pelo sistemas de bandas de LMCT 02- $Fe^{2+/3+}$ e IVCT $Fe^{2+} - Ti^{4+}$, o tipo II foi definido pela mínima absorção na região do verde entre as bandas de Fe^{3+} (530nm - 560nm). A posição exata desta banda depende da intensidade da LMCT, que aumenta com o teor de Ti^{4+} e Fe^{3+} nas amostras. O grossular tipo III mostrou bandas devidas ao Cr^{3+} e/ou V^{3+}.

Capítulo 2

Motivação e Objetivos

O grossular é provavelmente um dos silicatos mais coloridos do grupo GRANADA. Pode-se encontrar grossular de cor verde, vermelho, marron, amarelo-ouro entre outros, em diferentes partes do mundo. Grossular é encontrado na África, Europa, México e Canadá. A variedade hessonita é encontrada em Sri Lanka, África, Brasil, Rússia, Estados Unidos e Suíça. No Brasil o grossular é o segundo mais abundante do grupo GRANADA depois da almandina.

Em geral, as granadas são utilizadas em vários tipos de dispositivos, incluindo elementos ópticos de microondas, porém, o grossular além de ser encontrado em contato com rochas metamórficas é muito valorizado sendo usado como jóias no mundo inteiro.

As variedades de cor com que o grossular é encontrado são devido especialmente a sua capacidade de acomodar cátions de diferentes tamanhos e valências. Um cristal natural de grossular, possui muitos elementos na sua estrutura além dos que compõem o cristal (Ca, Al, Si e O), que são as impurezas.

O objetivo do presente projeto foi estudar, comparativamente, duas amostras de grossular de Araçuaí-Minas Gerais no que concerne a suas propriedades de centros de cor, de termoluminescência e de ressonância paramagnética eletrônica, sempre procurando a correlação que existe com as impurezas contidas. Para isso, forão feitas:

- Análise da composição química, principalmente de impurezas por Fluorescência de Raios X (RXF).

- Análise da estrutura cristalina mediante a Difração de raios X(RXD) para verificar que as amostras são efetivamente de grossular.

- Medidas da TL das amostras de grossular, tratadas termicamente em diferentes temperaturas entre 500 e 900°C durante 1 hora (TT) e posteriormente irradiadas. Em alguns cristais de silicatos como o spodumênio e a zirconita, foi observado um aumento na sensibilidade TL ou EPR devido ao recozimento em altas temperaturas.

- Irradiações com doses até de 50kGy e medições das propriedades de TL, EPR e AO de amostras de grossular para estudar o comportamento de cada propriedade em função da dose. A irradiação produz aumento na intensidade TL, EPR e AO de muitos minerais silicatos.

- Exame do comportamento dos picos TL com as doses de radiação gama, sabendo que, em cristais como o LiF (haletos, carbonatos, sulfatos) e o quartzo os picos TL têm um comportamento supralinear com a dose, mas, nos silicatos ou não existe supralinearidade, e se existir, é fraca.

- Experimentos para examinar o efeito da luz UV nos picos TL do grossular. Em muitos cristais, a luz UV tem a propriedade de esvaziar as armadilhas.

- Medidas do espectro de emissão TL para as duas amostras, que nos permitirá descobrir a faixa espectral na qual o grossular emite luz TL e o número de centros de recombinação que participam da emissão cuja existência é fundamental no entendimento do mecanismo de emissão TL.

- Análise "GCD"das curvas TL para a determinação de possíveis picos que compõem

a curva de emissão experimental. O método "glow curve deconvolution"(GCD) das curvas TL é freqüentemente usado na análise da curva de emissão, principalmente, quando há superposição dos picos.

- Análise do espectro de absorção ótica, que envolve o estudo das transições de elétrons do estado fundamental a estados excitados através do cálculo da energia do campo cristalino. Uma comparação com dados experimentais permite identificar e elucidar o ambiente de simetria dos ligantes dentro do cristal. Uma característica de um cristal natural de silicatos é o fato das principais impurezas serem metais de transição. Estes se alojam num ambiente poliédrico (tetraédrico, octaédrico, dodecaédrico, etc.) O campo cristalino dos ligantes (em geral O^{2-}) exerce uma influência nos níveis de energia desses íons de metais de transição. O resultado obtido no caso do grossular será confrontado com o espectro de AO.

- Recozimentos durante 7 minutos em diferentes temperaturas, variando lentamente de 100 até 450°C aproximadamente em amostras de grossular com TT em 600°C por uma hora e irradiadas com dose adequada de raios gama. Posterior leitura TL, AO e EPR será feita para verificar a possível existência de correlações entre picos TL com alguns centros (ou impurezas) que dão origem a espectros de EPR e AO.

- Análise global dos resultados obtidos.

Capítulo 3

Fundamentos Teóricos

3.1 Rede cristalina, bandas de energia, defeitos pontuais e armadilhas

3.1.1 Rede cristalina

As propriedades macroscópicas proeminentes de sólidos cristalinos são rigidez, incompressibilidade e forma característica. Todos os sólidos cristalinos são compostos de arranjos ordenados dos átomos, íons, ou moléculas. O resultado macroscópico dos arranjos microscópicos dos átomos, dos íons ou das moléculas é exibido nas formas simétricas dos sólidos cristalinos.

Os sólidos são amorfos, sem forma, ou cristalinos. Em sólidos cristalinos a disposição das partículas é bem ordenada. Os sólidos cristalinos têm formas definitivas, rígidas com as faces claramente definidas. O arranjo dos átomos, os íons ou as moléculas são muito ordenadas e repetitivas em 3-dimensões.

Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Nos cristais mais simples, tais como o cobre, a prata, o ferro, o alumínio e os metais alcalinos, a unidade estrutural é representada por um único átomo. Em muitos cristais, a unidade estrutural é representada por um conjunto de átomos ou por um grupo de moléculas, até cerca de 100 para cristais inorgânicos e 10.000 para cristais de certas proteínas. A estrutura

de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto da rede. Este grupo é denominado **base**, ele se repete no espaço para formar a estrutura cristalina. A estrutura do cristal é uma das mais importantes características dos minerais.

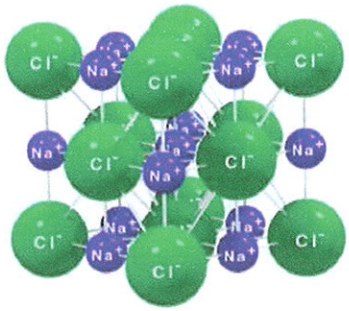

Figura 3.1: *Rede cristalina do NaCl. Este padrão pode ser repetido infinitamente para formar o cristal NaCl.*

Um conceito fundamental na descrição de um sólido cristalino é a *rede de Bravais*,que especifica a disposição periódica em que as unidades repetidas do cristal são arranjadas. As unidades de repetição podem ser únicos átomos, grupos de átomos, moléculas, íons, etc., mas a rede de Bravais constitui somente a geometria da estrutura periódica subjacente, sem considerar o que as unidades reais podem ser.

A existência da rede cristalina implica um grau de simetria no arranjo da rede, e as simetrias existentes têm sido estudadas extensivamente.

Em três dimensões, os grupos de simetria pontuais necessitam 14 tipos diferentes de redes (um geral e 13 especiais). O tipo geral de rede é a rede triclínica. Os 14 tipos de redes estão convenientemente agrupados em sete sistemas cristalinos de acordo com os sete tipos convencionais de células unitárias: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. A divisão em sistemas está resumida em termos das relações axiais especiais para as células unitárias convencionais. Os eixos a, b, e c denominam-se **parâmetros da rede** (*tabela 3.1*).

Tabela 3.1: *Tipos de redes cristalinas*

Sistema	**Número de redes**	**Símbolos da rede**	**Restrições para a célula convencional para os eixos e para aos ângulos**
Triclínico	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	P,C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^o \neq \beta$
Ortorrômbico	4	P, C, E, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Cúbico	3	P ou sc I ou bcc F ou fcc	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Trigonal	1	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^o, \neq 90^o$
Hexagonal	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$

3.1.2 Bandas de energia

O modelo do elétron livre para os metais fornece boa visão para o entendimento da capacidade calorífica, da condutividade térmica, da condutividade elétrica, da suscetibilidade magnética e da eletrodinâmica dos metais. Porém, o modelo falha na explicação de outras questões importantes: a distinção entre metais, semimetais, semicondutores e isolantes e muitas outras propriedades. Por isso, surgiu a "Teoria de bandas de energia".

A estrutura de bandas de um cristal pode freqüentemente ser descrita pelo modelo do elétron quase livre para o qual os elétrons das bandas são tratados como perturbados apenas fracamente pelo potencial periódico dos núcleos iônicos. Sabemos que a reflexão de Bragg é um traço característico da propagação de ondas em cristais. Surgem regiões de energia para as quais não existem soluções para a equação de Schrödinger, estas energias

formam regiões proibidas para as quais as funções de onda são amortecidas no espaço e os valores de K (vetor de onda), são complexos (*figura 3.2*).

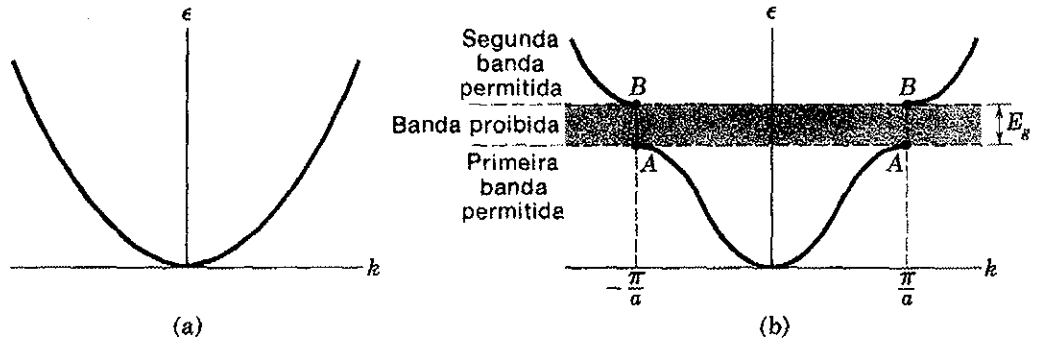

Figura 3.2: *(a)Gráfico de energia para um elétron livre, (b) Gráfico da energia para um elétron numa rede linear de constante igual a a. [Kittel, 1971]*

Assim, nesta teoria os elétrons são agrupados em bandas de energia separadas por regiões de energia para as quais não existem orbitais de elétrons. Estas regiões proibidas denominadas "lacunas de energia", resultam da interação das ondas dos elétrons de condução com os íons do cristal. O cristal comporta-se como um metal quando uma ou mais bandas estiverem parcialmente preenchidas, digamos de 10 a 90 por cento preenchidas. O cristal será um semicondutor ou um semimetal se todas as bandas estiverem completamente preenchidas, exceto uma ou duas bandas ligeiramente preenchidas ou vazias.

A ocupação de cada banda é descrita pela densidade das funções de estado.

$$N(E) = Z(E)f(E) \tag{3.1}$$

$f(E)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac, dada por:

$$f(E) = 1/(exp[(E - E_f)/kT] + 1) \tag{3.2}$$

Nesta equação, $N(E)$ é a densidade dos níveis de energia ocupados, $Z(E)$ é a densidade dos estados de energia disponíveis, e E_f é o nível de Fermi, ou potencial químico. No zero

absoluto, os níveis de energia embaixo de E_f estão completamente cheios, enquanto que os níveis acima de E_f estão completamente vazios.

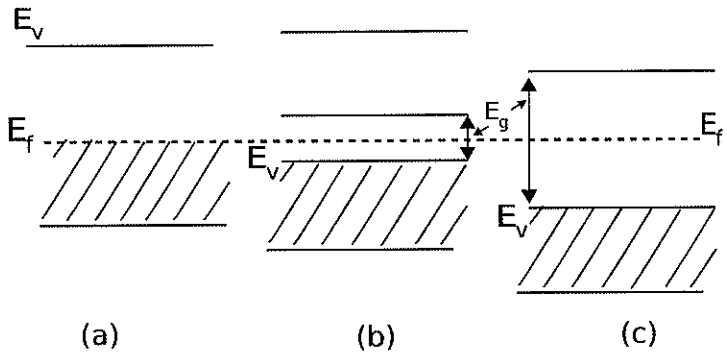

Figura 3.3: *(a)Banda de valência parcialmente cheia para um metal no zero absoluto, (b)semicondutor e (c) isolante.[Mckeever, 1985]*

Geralmente, para um semicondutor ou isolante ideal, $Z(E) = 0$ quando $E_c > E > E_v$. Aqui E_c é a parte mais baixa da banda de condução e E_v é a parte mais alta da banda de valência (*figura 3.3*). Porém, sempre que defeitos estruturais ocorrem no cristal ou impurezas na rede, a periodicidade da estrutura cristalina é quebrada e será possível que os elétrons possuam energia , o qual é proibido num cristal perfeito.

3.1.3 Defeitos pontuais e armadilhas

Qualquer desvio da estrutura de uma rede periódica constitui uma imperfeição. As imperfeições pontuais mais comuns são impurezas químicas, sítios vazios da rede e átomos extras situados em posições regulares da rede. Os cristais reais de algum modo apresentam certas imperfeições. Muitas propriedades importantes são controladas tanto pelas imperfeições quanto pela natureza do cristal hospedeiro que pode funcionar somente como um veículo, ou solvente, ou matriz das imperfeições.

A condutividade de alguns semicondutores é devida inteiramente a traços de impurezas químicas. A cor de muitos cristais é oriunda das imperfeições. A luminescência de muitos cristais é quase sempre ligada com a presença de impurezas.

A imperfeição mais simples é a vacância da rede, a qual corresponde a um átomo ou íon ausente, também conhecida como defeito Schottky. Criamos um defeito Schottky num cristal perfeito pela transferência de um átomo do interior da rede até um sítio da rede na superfície do cristal.

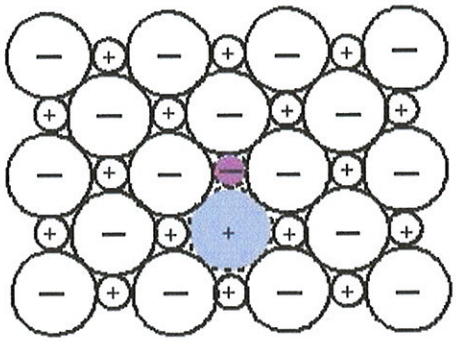

Figura 3.4: *Defeito Schottky num cristal.*

Outro defeito de vacância é o defeito Frenkel, no qual um átomo se transfere de um sítio da rede até uma posição intersticial, uma posição que não é normalmente ocupada por um átomo.

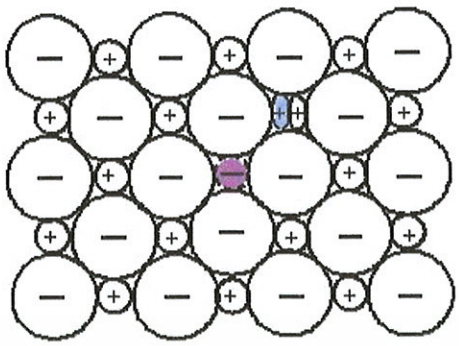

Figura 3.5: *Defeito Frenkel num cristal.*

Em halogenetos alcalinos puros, as vacâncias da rede mais comuns constituem defeitos do tipo Schottky; em halogenetos de prata puros, as vacâncias mais comuns constituem defeitos Frenkel.

A incorporação de impurezas dentro do material pode produzir distorção na rede, e pode resultar na formação de defeitos pontuais (extrínsecos). Defeitos lineares e planares, como as deslocações podem também produzir níveis de energia permitidos dentro da banda proibida.

As bandas de valência e de condução se estendem através de todo o cristal, visto que os estados dos defeitos estão centrados em cima dos mesmos defeitos, eles são denominados "níveis de energia localizados".

Os níveis de energia podem ser discretos, ou podem estar distribuídos dependendo da natureza exata dos defeitos e do hospedeiro da rede. Para explicar melhor os níveis de energia localizados, utilizaremos o exemplo de um cristal do tipo M^+X^-. Um elétron que é liberado da banda de valência e viaja através do cristal, pode ser atraído pelo campo coulombiano de um sítio de vacância aniônica e ser armadilhado (não pode participar na condução). A energia requerida para liberar o elétron da armadilha é menor do que a requerida para liberar o elétron de valência do íon X^- e, assim, a vacância aniônica tem associado a ele um nível de energia o qual se encontra entre as bandas de condução e de valência. Desta forma, os níveis de energia para vacâncias catiónicas tendem a estar abaixo do nível de equilíbrio de Fermi e os centros estão cheios de elétrons convertendo-se em potenciais armadilhas de buracos. Porém, para vacâncias aniônicas os níveis de energia se encontram acima do nível de Fermi, portanto o nível não possui elétrons (vazio) e os defeitos serão potenciais armadilhas de elétrons.

Os diagramas de bandas de energia para um isolante ou semicondutor contendo níveis de armadilhas de elétrons e buracos são mostrados na *figura 3.6*.

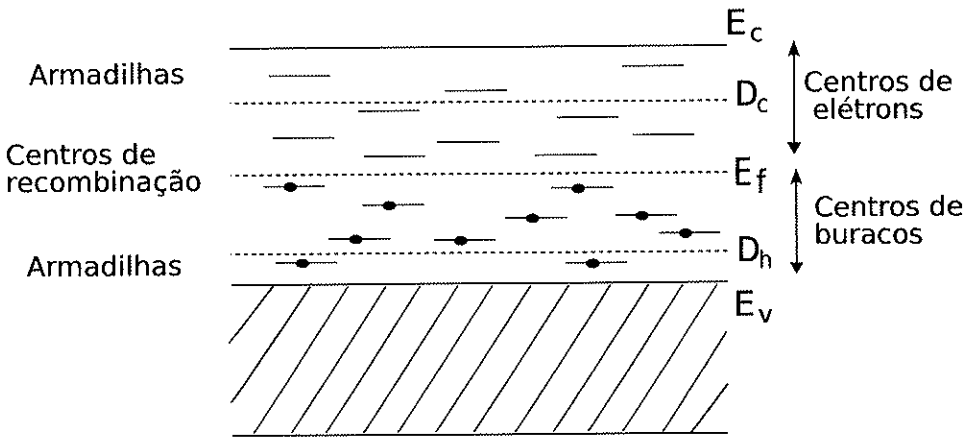

Figura 3.6: *Níveis de energia num isolante no equilíbrio em zero absoluto. [Mckeever, 1985]*

Além dos níveis causados por defeitos extrínsecos (i.e., impurezas), existem também os causados por defeitos intrínsecos, tais como vacância da rede e intersticiais. A presença deste tipo de imperfeição, também, é crucial para o processo de termoluminescência em vários minerais. Defeitos produzidos pela radiação são também importantes. Estudos recentes mostraram que em algumas amostras a produção de um fóton termoluminescente pode envolver vários níveis de defeitos, como algum tipo de cooperação.

Uma característica fundamental em processos de luminescência é a mudança da ocupação dos vários estados de energia localizados. As alterações na população são implementadas por transições eletrônicas de um estado a outro. Vários tipos de transições são possíveis, para o elétron e o buraco, tais como as observadas na *figura 3.7*.

A transição (a) é a excitação de um elétron de valência de um átomo hospedeiro dentro da banda de condução (neste estado o elétron tem energia suficiente para se movimentar livremente na rede), assim esta transição é referida a ionização que é o resultado da absorção de energia devido a uma fonte externa. Cada elétron liberado na banda de condução deixa um buraco na banda de valência. Assim, o par elétron-buraco se movimenta através do cristal até que cada um deles esteja localizado em centros de defeitos. Esse processo resulta

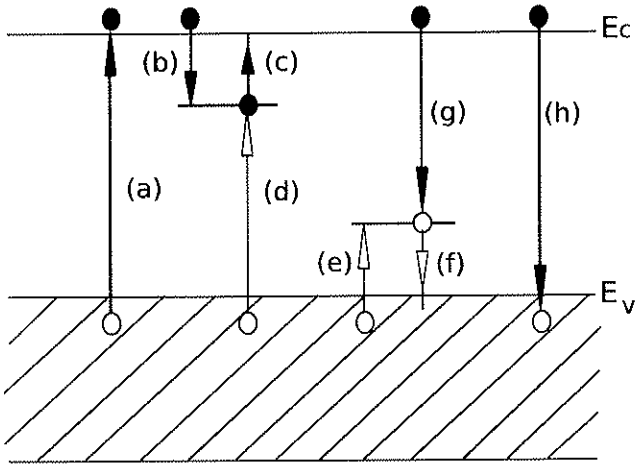

Figura 3.7: *Transições comuns em semicondutores e isolantes.*

em armadilhamento de elétrons (transição (b)) e/ou armadilhamento de buracos (transição (e)). Os elétrons e buracos localizados podem ser desarmadilhados por excitação térmica ou óptica(transições (c) e (f)) e movimentar-se livremente no cristal.

Outra opção para elétrons e buracos livres é o fato de eles se recombinarem com cargas opostas, seja diretamente (transição(h)), ou indiretamente por recombinação com um portador previamente armadilhado (transições (d) e (g)). Para o elétron, se a transição(c) é mais provável que a transição(d), o centro é classificado como "armadilha". Inversamente, se (d) é mais provável do que (c), os níveis de energia correspondem a um "centro de recombinação". Similarmente para o centro de buraco.

3.2 Luminescência

Quando a radiação incide em um material, uma parte desta energia pode ser absorvida e reemitida em forma de luz de um comprimento de onda maior (Lei de Stokes). Este processo é denominado de luminescência. Dependendo do tipo de radiação que é usado para induzir o fenômeno, a luminescência recebe nomes diferentes:

- Fotoluminescência: excitação por luz visível e ultravioleta;
- Radioluminescência: excitação por radiação nuclear, raios gama, raios X, etc;
- Catodoluminescência: elétrons.
- Quimiluminescência: energia química;
- Triboluminescência: energia mecânica;
- Bioluminescência: energia bioquímica;
- Sonoluminescência: energia sonora.

No presente trabalho, estamos interessados na luminescência induzida por radiação.

A emissão da luz ocorre em um tempo característico τ_c. Podemos classificar a luminescência em fluorescência com $\tau_c < 10^{-8}s$ e fosforescência com $\tau_c > 10^{-8}s$. Assim, a fosforescência começa com a absorção da radiação e termina quando a radiação cessa, porém, a emissão da luz só se dá com algum tipo de estímulo (em geral, o calor).

A emissão da luminescência ocorre quando um elétron promovido a um estado excitado retorna para seu estado fundamental (transição *(ii)*). Para a fluorescência, o tempo entre as transições *(i) e (ii)* é menor que 10^{-8} s, sendo este processo independente da temperatura. Na *figura 3.8*, além dos níveis de energia de (a), aparece um nível metaestável "m"na banda proibida entre "e"e "g". Um elétron excitado de "g"para "e"pode ser capturado em "m", onde permanecerá até que obtenha energia E suficiente para voltar ao estado "e", a partir do qual pode fazer uma transição normal até "g", com a subseqüente emissão de luz.

O tempo médio que o elétron pode permanecer na armadilha com temperatura T é dado por:

$$\tau = s^{-1}exp(E/kT) \tag{3.3}$$

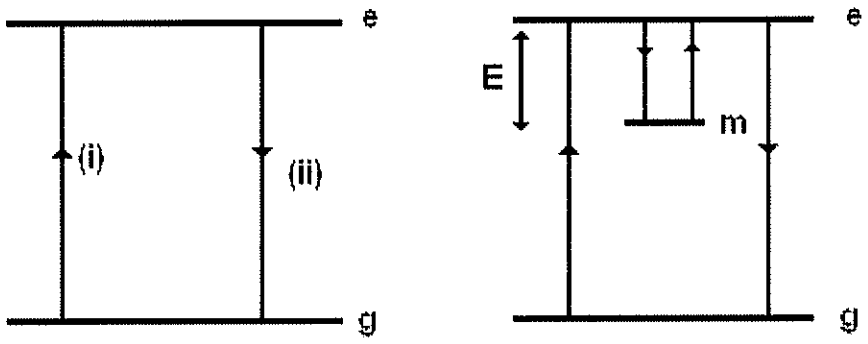

Figura 3.8: *Transições de energia envolvidas na produção de (a) Fluorescência (b) Fosforescência.*

Onde, s é uma constante chamada fator de freqüência [1], E a diferença de energia entre o estado metaestável e "e" (profundidade de captura), e k é a constante de Boltzmann. Na teoria das bandas de energia, o estado "e"está, em geral, na banda de condução BC.

Randall e Wilkins [38], introduziram este formalismo, admitindo que:

- A probabilidade de o elétron voltar ao nível metaestável (m) é menor do que a probabilidade de retornar ao estado fundamental.
- A intensidade da emissão fosforescente num dado instante $I(t)$ é proporcional a:

$$I = -c\frac{dn}{dt} = \frac{cn}{\tau} \tag{3.4}$$

onde c= *constante* n= *o número de elétrons capturados em "m".*

Integrando (3.22) temos:

$$I(t) = I_0 exp(-t/\tau) \tag{3.5}$$

Onde I_0 é a intensidade em t=0.

Esta equação descreve o decaimento da fosforescência a temperatura constante T. À temperatura constante, o decaimento é uma exponencial simples, ou decaimento de primeira ordem. Na prática, o decaimento fosforescente nem sempre é uma exponencial

[1] s na maioria das vezes é considerada constante, mas, rigorosamente falando, pode depender de T

simples. Uma razão para que isto aconteça pode ser a superposição dos vários processos de primeira ordem de modo que a uma dada temperatura várias armadilhas, cada uma com diferente energia E, estão sendo provadas. Uma segunda razão, se refere à possibilidade de que o elétron liberado da armadilha possa retornar a "m", ou recombinar-se em "g".

Neste caso a taxa de recombinação considera o número de elétrons e também a quantidade de sítios de recombinação disponíveis. Então, assumindo que estes são iguais (ambos iguais a n), temos:

$$I(t) = \alpha n^2 \tag{3.6}$$

α: constante em T constante.

Integrando, temos:

$$I(t) = \frac{I_0}{(n_0 \alpha t + 1)^2} \tag{3.7}$$

Onde agora este tipo de decaimento é denominado de segunda ordem. A constante "α "esta relacionada com tempo de vida (τ) e com um termo que descreve as possibilidades de recapturar os elétrons em "m"e sua recombinação em "g".

3.2.1 Termoluminescência

Quando a luminescência é estimulada por calor, denomina-se de termoluminescência (TL). A TL refere-se à propriedade física de materiais cristalinos ou vítreos, previamente irradiados com uma radiação ionizante, de emitir luz quando são aquecidos até determinadas temperaturas. Onde o comprimento da luz emitida é característico da substância e não da radiação incidente.

O fenômeno de termoluminescência pode ser basicamente explicado utilizando modelos de bandas de energia. Na realidade, em todo material cristalino existe a presença de imperfeições e/ou de impurezas, dando origem a níveis metaestáveis que podem ser populados por elétrons e buracos.

Quando radiação ionizante incide sobre determinados metais, elétrons são transferidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), tornando-se livres, até que sejam capturados em níveis metaestáveis. O buraco resultante da liberação de um elétron da BV, também se move livremente, até ser capturado num dos níveis metaestáveis próximo à banda de valência. Quando o material é aquecido, o elétron armadilhado recebe energia suficiente para ser liberado à BC, com uma probabilidade p.

$$p = sexp(-E/kT) \tag{3.8}$$

E, representa a "profundidade da armadilha", i.e., a energia térmica utilizada para ionizar os centros de elétrons, que se encontram entre a posição do nível do centro de elétron na banda proibida, e a banda de condução.

Estes elétrons podem ser rearmadilhados em centros de elétrons e/ou recombinados em centros de buracos com probabilidade p, emitindo luz TL (*figura 3.9*).

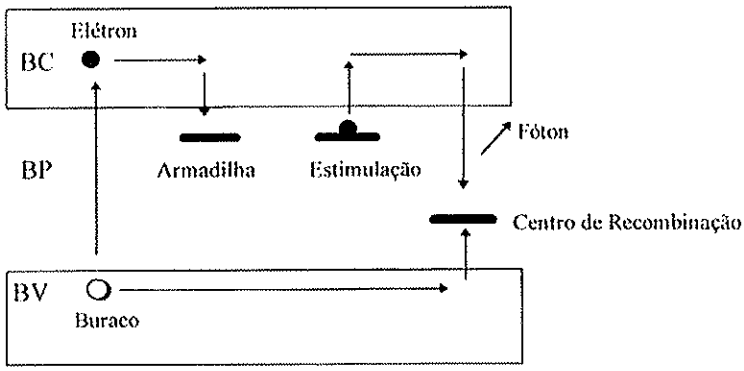

Figura 3.9: *Mecanismo simples da termoluminescência*

Considerando que as concentrações de buracos e de elétrons são iguais, obtemos:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = snexp(-E/kT) \tag{3.9}$$

Observa-se que, a *equação 3.9* descreve um processo TL que obedece a cinética de primeira ordem, onde a intensidade da emissão termoluminêscente é proporcional à taxa de

elétrons liberados das armadilhas. Assim, a equação diferencial possui a seguinte solução:

$$I = n_0 s exp(-E/kT) exp[\frac{-s}{\beta}\int_{T_0}^{T} exp(-E/kT)dT] \tag{3.10}$$

Onde n_0 é a concentração inicial de elétrons armadilhados e β a taxa de aquecimento, $\beta = dT/dt$.

Garlick e Gibson [38] admitiram uma probabilidade de rearmadilhamento de elétrons liberados pelo calor durante o processo de leitura TL, e propuseram o modelo de cinética de segunda ordem.

$$I = s'n^2 exp(-E/kT) \tag{3.11}$$

$$I = s'n_o^2 \exp(-\frac{E}{kT})[1 + \frac{s'n_0}{\beta}\int_{I_0}^{I} exp(-E/kT)dT]^2 \tag{3.12}$$

Os picos TL de segunda ordem são mais simétricos que os picos de primeira ordem, já que no primeiro caso a probabilidade de rearmadilhamento é maior. A forma da curva de emissão depende dos tipos de armadilhas e dos centros de luminescência existentes no cristal, da razão de aquecimento e do aparelho detector utilizado. Foi reportado em muitos casos, que a forma das curvas TL não se ajustam ao modelo de primeira ordem, nem aquele de segunda ordem, portanto, May e Partridge [39] sugeriram o modelo de ordem geral. Neste modelo, podemos escrever:

$$I(t) = n^b s' exp(E/kT) \tag{3.13}$$

onde b é a ordem da cinética, que não pode ser 1 ou 2. Resolvendo a equação para $b \neq 1$, temos:

$$I(t) = s''n_0 exp(-E/kT)/\left[1 + \frac{(b-1)s''}{\beta}\int_{T_0}^{T} exp(-E/kT)dT\right]^{b/(b-1)} \tag{3.14}$$

onde $s'' = s'n_0^{b-1}$.

Chen [40] examinou as diferenças que existem nas formas que existem entre os picos de primeira, segunda e ordem geral. Chen utilizou o fator geométrico μ_g, definido por

Halperin e Braner [42] como $\mu = \delta/\omega$, onde $\omega = T_2 - T_1$ e $\delta = T_2 - T_m$. As temperaturas T_1, T_2 e T_m são definidas na *figura 3.10*. Depois de muitas comparações, Chen determinou que μ_g varia de 0,42 - 0,52 como b varia de 1 a 2.

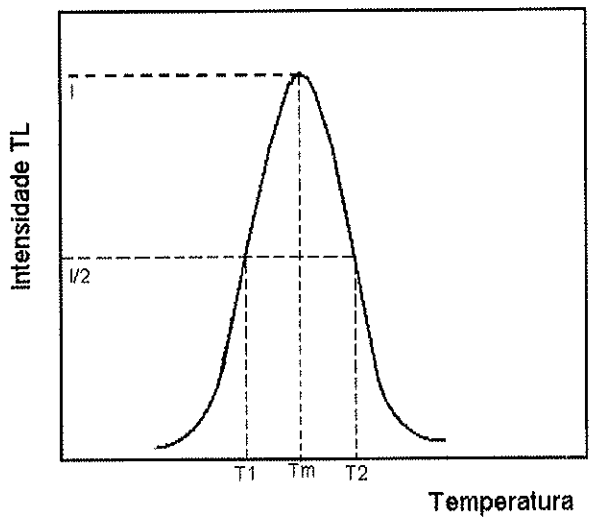

Figura 3.10: *Pico isolado mostrando os principais fatores geométricos.*

O termo "s" é comumente chamado "fator de freqüência"que é interpretado como o número de vezes por segundo ν, que um elétron ligado interatua com os fónons da rede com uma probabilidade, K. Conseqüentemente, o máximo valor esperado para s é a freqüência de vibração da rede, $10^{12} - 10^{14} s^{-1}$.

Posteriormente, foram desenvolvidos outros modelos, baseados no de Randall e Wilkins [38], na tentativa de ajustar melhor a teoria aos resultados experimentais, como, por exemplo, o modelo de dipolos e o modelo de competição de armadilhas.

3.2.2 Curva de emissão TL

A curva de emissão é a melhor característica de um material TL. Representa a luz emitida pelo policristal como função da temperatura ou do tempo de aquecimento e consiste, em geral, de vários picos (*figura 3.11*). Cada um deles está associado a uma determinada

armadilha, que pode ser de elétrons ou buracos, de profundidade E. A formação de um pico de emissão TL está relacionada com a probabilidade de escape do elétron, ou buraco, da armadilha correspondente, ou seja, quando a temperatura do material é menor que a do pico considerado, poucos portadores de carga (elétrons ou buracos) são liberados, e a luz emitida é fraca. Aquecendo-se o cristal, a probabilidade de escape aumenta, causando um aumento da emissão, que é máxima na temperatura do pico. A intensidade decresce, em seguida, devido à redução de portadores de carga armadilhados.

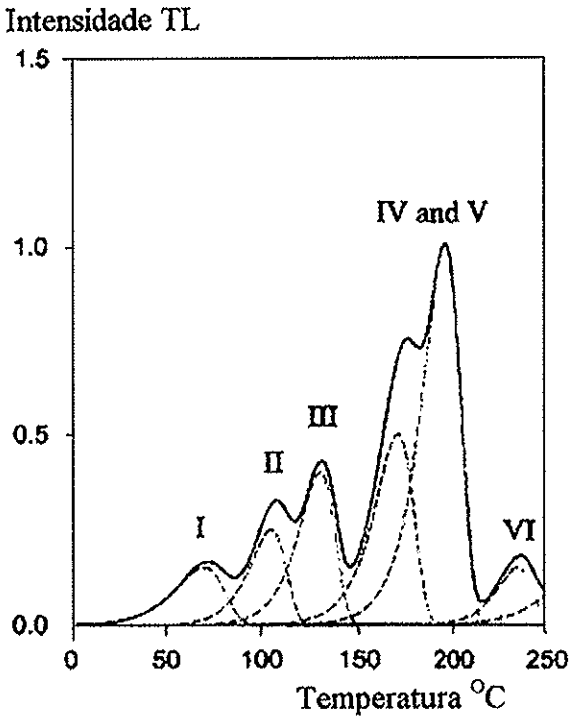

Figura 3.11: *Curva típica do LiF.*

3.2.3 Métodos para calcular E e s das curvas TL

Método de E x Tstop

Este método tem como base que a curva TL na temperatura, de acordo com:

$$I(T) = constante \cdot exp(-E/kT) \tag{3.15}$$

Da equação anterior, podemos ver que se fazemos um gráfico de lnI em função de $1/T$, tendo em conta a subida inicial da curva TL obtemos uma linha reta de inclinação $-E/k$), da qual a energia de ativação é facilmente encontrada já que k é a constante de Boltzmann. Nahum e Halperin [42] desenvolveram um método, no qual vários ciclos de limpeza térmica são executados usando cada vez uma temperatura mais alta, e o valor de E calculado para cada aquecimento será a partir do início da curva de emissão restante. Essa temperatura de aquecimento em cada ciclo foi chamada de T_{stop} e a curva resultante da energia de ativação E em função de T_{stop} é, em geral em forma de escada (*figura 3.12*), embora a escadaria não apareça de uma forma muito nítida.

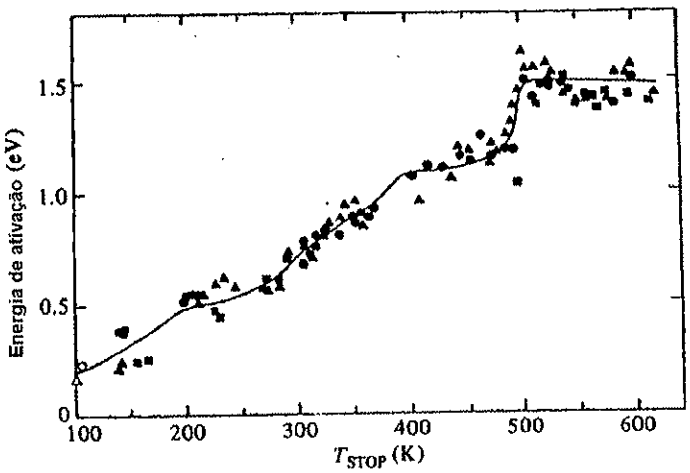

Figura 3.12: *Energia de ativação em função da temperatura Tstop.*

Outras investigações demonstraram que a temperatura até a qual tem que se medir a curva TL, deve ser aproximadamente de 10 – 15% da intensidade máxima do pico. Cla-

ramente a técnica somente pode ser usada quando temos picos bem definidos e separados, para evitar a influência da superposição das intensidades dos mesmos.

Método da forma do pico

Este método usa somente dois ou três pontos da curva de emissão TL. Normalmente estes são: a temperatura onde o pico é máximo, T_m, e as temperaturas T_1 e T_2 definidas na *figura 3.10*.

Como a forma do pico é afetada pela cinética do pico, Chen [40] proporcionou três equações para os picos de primeira e segunda ordem:

$$\begin{aligned} E &= c_\gamma \left(kTm^2/\gamma\right) - b_\gamma(2kT_m) \\ \omega &= T_2 - T_1 \\ \tau &= T_m - T_1 \\ \delta &= T_2 - T_m \end{aligned} \tag{3.16}$$

onde γ é ω, τ ou δ. As constantes c_γ e b_γ para os três métodos estão dadas na tabela:

Tabela 3.2: Valores de b_γ e c_γ

γ	c_γ	b_γ
τ	$1,51 + 3(\mu_g - 0,42)$	$1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42)$
δ	$0.976 + 7,3(\mu_g - 0,42)$	0
ω	$2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42)$	1

onde μ_g é o fator geométrico que define a ordem do pico.

$$\mu_g = \delta/\omega \tag{3.17}$$

que para um pico de primeira ordem se reduz a $\mu_g = 0,42$, e para segundo ordem $\mu_g = 0,52$.

Cálculo do fator de freqüência "s"

Os métodos usados para calcular as energias de ativação "E x Tstop"e "subida inicial"não proporcionam diretamente os valores do fator de freqüência. Por isso, o valor "s"é calculado substituindo os valores de energia calculados, os parâmetros T_m (medido) e "β"(conhecido) na derivada da *equação 3.10*:

$$\beta E/kT_m^2 = sexp(-E/kT_m) \tag{3.18}$$

que seria utilizada para picos de primeiro ordem, porém Chen e Winer [43] encontraram que o erro introduzido no cálculo de "s"usando a equação anterior para picos que não são de primeira ordem é insignificantemente pequeno.

3.3 Absorção ótica

Quando os fótons entram no mineral, alguns são refletidos pelas superfícies dos grãos (chama-se dispersados), outros atravessam o grão, e alguns são absorvidos. Os fótons dispersados podem encontrar outro grão ou ser dispersos novamente pela superfície, assim podem ser detectados e medidos. Muitos deles são transmitidos através do cristal. Quando um feixe de luz incide sobre um cristal iônico, freqüentemente, observa-se a absorção da luz em torno de uma dada freqüência. No espectro, forma-se uma banda de absorção, em geral, com uma distribuição gaussiana. O conhecimento desta banda fornece a natureza do chamado centro de cor. Um dos objetivos de um projeto de análise de cristais iônicos, como o presente, é obter tal banda de absorção.

É claro que, um dado cristal iônico pode apresentar mais de uma banda, mas, se ele for transparente, nenhuma banda será observada na região do visível. No experimento de absorção ótica, a absorção de ultravioleta próximo é incluída, e faz parte importante dos estudos, pois, os centros (ou defeitos pontuais) responsáveis por essas bandas de absorção estão, muitas vezes, correlacionadas a outras propriedades, como a da termoluminescência,

a ressonância paramagnética eletrônica e outras. Diga-se de passagem, a absorção na região de infravermelho próximo (até cerca de 3000nm) é de interesse. Um espectrofotômetro moderno pode medir com precisão finos detalhes sobre o processo de absorção da luz.

Em cristais contendo íons de metal de transição como impurezas, a absorção de determinados comprimentos de onda provoca transições entre o estado fundamental e níveis excitados, produzindo desta forma bandas, típicas para cada material.

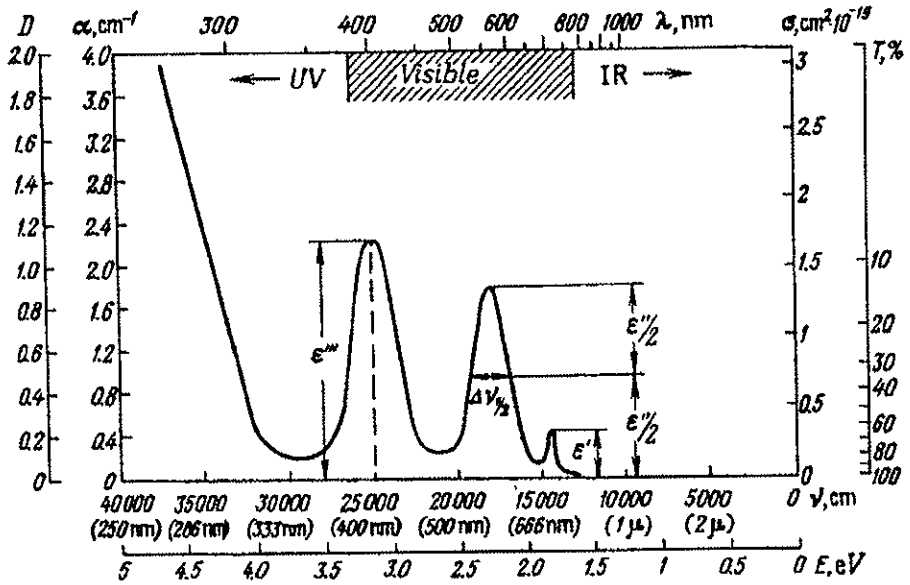

Figura 3.13: *Parâmetros do espectro de absorção ótica: comprimento de onda(λ)-freqüência(ν)-energia de transição(E) e transmitância(T)- densidade ótica(D)coeficiente de extinção(α)-coeficiente molar de absorção(ε). [Marfunin, 1975]*

A intensidade refere-se à banda de absorção associada com a transição eletrônica. A intensidade de absorção da luz (I) associada com a transição de um estado ψ_1 para ψ_2 é proporcional ao quadrado da integral do momento de transição, P:

$$I \propto |\langle\psi_2|R|\psi_1\rangle|^2 = P^2 \tag{3.19}$$

onde R é um operador representando a interação da radiação eletromagnética com a molécula. A probabilidade que um fóton seja absorvido é dada pela intensidade do os-

cilador f, o qual é proporcional à área da banda observada no espectro de absorção, que corresponde a:

$$f = 4,23 \times 10^{-9} \int_{\overline{\nu_1}}^{\overline{\nu_2}} \varepsilon(\overline{\nu}) d\overline{\nu} \tag{3.20}$$

aqui, $\varepsilon(\overline{\nu})$ é o coeficiente molar de extinção dado em $mol^{-1}Lcm^{-1}$, supondo que a banda estende-se desde $\overline{\nu_1}$ até $\overline{\nu_2}$. As intensidades, usualmente, são quantificadas em termos de ε e medidas no máximo da banda. Supondo que os centros que dão origem à banda não interagem, a relação entre a concentração dos centros e a área sob a banda de absorção é descrita pela fórmula de Smakula (1930):

$$Nf = cte \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha W \tag{3.21}$$

onde N é a concentração dos centros, n é o índice de refração do cristal na posição de máximo da banda, α é o coeficiente de absorção e W é a largura da banda na metade do seu máximo. A largura da banda provém de interações do centro com as vibrações da rede sendo o formato da curva aproximado a uma gaussiana. A luz ao atravessar o cristal sofre decréscimo da intensidade, este fenômeno é regido pela lei de Beer-Lambert, dada por:

$$I = I_o e^{-\alpha x} \tag{3.22}$$

onde I é a intensidade de luz que atravessa a amostra, I_o intensidade de luz incidente na amostra, x a espessura da lâmina analisada e α coeficiente de absorção que depende da freqüência de radiação assim como da natureza da substância .

Supondo que a luz incidente possui intensidade constante, define-se a densidade óptica (DO) como:

$$DO = log \frac{I_o}{I} \tag{3.23}$$

Como a DO é independente da distribuição dos centros absorvedores ao longo do caminho percorrido pela luz, podemos calcular:

$$\alpha = \frac{ln(\frac{I_o}{I})}{x} = 2,303 \frac{log \frac{I_o}{I}}{x} = 2,303 \frac{DO}{x} \tag{3.24}$$

O espectrofotômetro mede a densidade óptica (DO), e a equação anterior permite normalizar os dados obtidos quanto à espessura.

3.3.1 Causas da absorção

Processos Eletrônicos

Átomos isolados têm estados de energia discretos. A absorção de fótons de comprimento de onda específico produz a passagem de um estado de menor energia para outro de energia maior. A emissão de um fóton ocorre como resultado da transição de um estado superior de energia a outro menor. O processo eletrônico mais comum revelado no espectro dos minerais de silicato é devido a camadas não preenchidas de elétrons de elementos de transição, e o Fe é o mais comum nesses minerais. Para todos os elementos de transição, orbitais d desocupados possuem energias semelhantes às do íon isolado, mas os níveis de energia se separam quando o átomo está localizado num campo cristalino. Esta separação dos estados de energia do orbital permite que o elétron transite de um nível de energia menor a outro de energia maior com absorção de um fóton com uma energia, que é a diferença de energia entre dois estados. Os níveis de energia são determinados pelo estado de valência do átomo, número de coordenação, e a simetria do lugar que ele ocupa. Os níveis são também influenciados pelo tipo de ligantes, a extensão da distorção do lugar e o valor da distância interatômica metal-ligante. O campo cristalino varia com a estrutura do cristal de mineral a mineral, assim a quantidade de desdobramentos varia, e um mesmo íon produz obviamente absorções diferentes, fazendo possível a identificação mineral específica, através da espectroscopia. Bandas de absorção podem também ser causadas devido à transferência de carga, ou transições inter-elementos, onde a absorção do fóton faz com que o elétron se movimente entre íons ou entre íons e ligantes.

Processos Vibracionais

As ligações numa molécula ou rede cristalina são como molas unindo pesos; todo o sistema pode vibrar. A freqüência de vibração depende da força de cada mola e de sua massa. Para uma molécula com N átomos, há $3N - 6$ modos normais de vibração chamados fundamentais. Cada vibração pode ocorrer aproximadamente em múltiplos da freqüência fundamental original.

Uma absorção vibracional será observada somente no espectro do infravermelho, se a molécula responsável possui um momento dipolar. Uma molécula isolada com modos degenerados pode apresentar os modos em freqüências ligeiramente diferentes num cristal, devido às influências antissimétricas do campo cristalino.

A molécula H_2O tem N=3, assim haverá $3N - 6$ vibrações fundamentais. Numa molécula isolada (fase de vapor) eles ocorrem em 2,738 microns, 6,270microns, e 2,663microns. Em água líquida as freqüências são deslocadas devido às ligações do hidrogênio. Em espectros de minerais que contêm água, as bandas de absorção são tipicamente encontradas em aproximadamente 2,7 - 2,8microns, mas também podem ocorrer entre 2,67-3,45microns.

3.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR ou ESR)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma parte da espectroscopia que considera as transições entre os subníveis do spin dos átomos, devido à superposição de um campo magnético externo; estas transições correspondem à região das micro-rádio freqüências do espectro. Ambos, espectro de absorção ótica e EPR são espectros do elétron, mas na espectrocopia ótica as transições acontecem entre níveis de orbitais, e em EPR ela acontecem entre subníveis do spin devido ao campo magnético externo.

3.4.1 Princípio de Ressonância Magnética

A ressonância magnética é um fenômeno encontrado em sistemas que possuem momento magnético e que tem associado um momento angular. O termo ressonância magnética implica sintonia com a freqüência do sistema magnético, neste caso correspondente à freqüência da precessão do momento magnético em um campo magnético externo estático.

Considerando o tratamento quântico, suponhamos um sistema de um núcleo o qual pode consistir de muitas partículas acopladas em algum estado, possuindo um momento magnético (μ) e um momento angular total J e como os dois vetores são paralelos, temos a seguinte relação:

$$\mu = \gamma \mathbf{J} \tag{3.25}$$

com

$$\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I} \tag{3.26}$$

Onde, $\mathbf{I}$ é o operador momento angular, γ é um escalar e μ e $\mathbf{J}$, vetoriais.

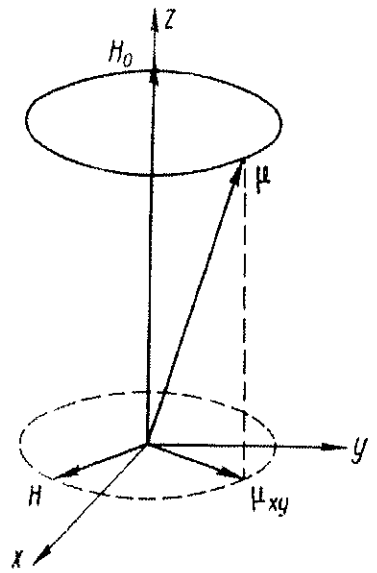

Figura 3.14: *Vetores momento e campo magnético.*

A aplicação de um campo magnético **H** produz uma energia de interação do núcleo, portanto temos a hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot \mathbf{H} \tag{3.27}$$

Considerando o campo de intensidade H_o ao longo da direção z , a hamiltoniana resulta:

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar H_o I_z \tag{3.28}$$

sendo os valores da energia dados por:

$$E_m = -\gamma\hbar H_o m \tag{3.29}$$

$$m = I, I-1..., -I \tag{3.30}$$

resultando em $2I+1$ níveis de energia igualmente espaçados. Uma interação com o fóton gera transições entre níveis. Assim, para satisfazer a conservação da energia, a interação deve depender do tempo e ter uma freqüência angular,

$$\hbar\omega = \Delta E \tag{3.31}$$

onde, ΔE é a diferença entre as energias Zeeman nucleares ou atômicas inicial e final. O acoplamento mais usado para produzir ressonância magnética é o campo alternante aplicado perpendicularmente ao campo estático (*ver figura 3.14*). Se escrevemos o campo alternante em termos da amplitude , obtemos um termo de perturbação na hamiltoniana.

$$H_{pert} = -\gamma\hbar H_x^0 I_x cos\omega t \tag{3.32}$$

O operador I_x tem elementos de matriz entre os estados m e m', $\langle m'|I_x|m\rangle$, que desaparecem com $m' = m \pm 1$. Conseqüentemente as transições permitidas são entre níveis adjacentes em energia , dando:

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma\hbar H_o \tag{3.33}$$

Como a constante de Planck é simplificada da equação de ressonância, sugere-se que o resultado pode ser obtido classicamente. Da última equação podemos obter a freqüência necessária para observar o fenômeno de ressonância, conhecendo as propriedades que determinam γ. Para obter o valor do elemento γ, só é necessário o tratamento clássico. Assim, podemos estimar o valor de γ, que para o caso de núcleos é um fator 1000 vezes menor que para elétrons .

3.4.2 Ressonância Paramagnética

Uma substância paramagnética é definida como uma substância que, na ausência de campo magnético, não possui momento magnético resultante, mas adquire um momento magnético na direção de um campo aplicado cuja intensidade é uma função do campo.

O comportamento de uma substância paramagnética em um campo magnético dependerá essencialmente da interação entre as partículas paramagnéticas, e a interação com as partículas diamagnéticas vizinhas. Estas interações favorecem o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico, se o equilíbrio fosse perturbado por alguma razão.

A população dos níveis de menor energia é maior que dos níveis superiores, portanto quando um campo magnético periódico com a freqüência de ressonância é ligado, a substância absorverá energia do campo oscilante.

Assim, dois processos opostos têm lugar na ressonância paramagnética o campo de micro-freqüência tende a igualar as populações dos vários níveis magnéticos, e as interações internas tendem a restaurar a distribuição de Boltzmann por conversão da energia absorvida do campo de micro-freqüência em calor. O estado estável é finalmente alcançado; as populações dos níveis magnéticos cessam de mudar, e a energia de micro-freqüência é absorvida uniformemente pela substância paramagnética.

O efeito de absorção na ressonância paramagnética está intimamente relacionado aos processos de determinação da cinética da magnetização das substâncias paramagnéticas

(relaxação paramagnética).

Quando elétrons são colocados em um campo magnético estático, os spins que inicialmente se encontravam aleatoriamente no material, conseguem-se orientar parcialmente na mesma direção ou oposta ao campo magnético. Os spins eletrônicos excitados desde o nível mais baixo pela absorção da energia da microonda, caem para o nível mais baixo pela vibração da rede, o tempo em que isto acontece é conhecido como "Tempo de relaxação spin-rede" (T_1). A transição para o estado mais baixo pode-se dar também pela interação spin-spin, o tempo no qual isto ocorre, é chamado "Tempo de relaxação spin-spin" (T_2).

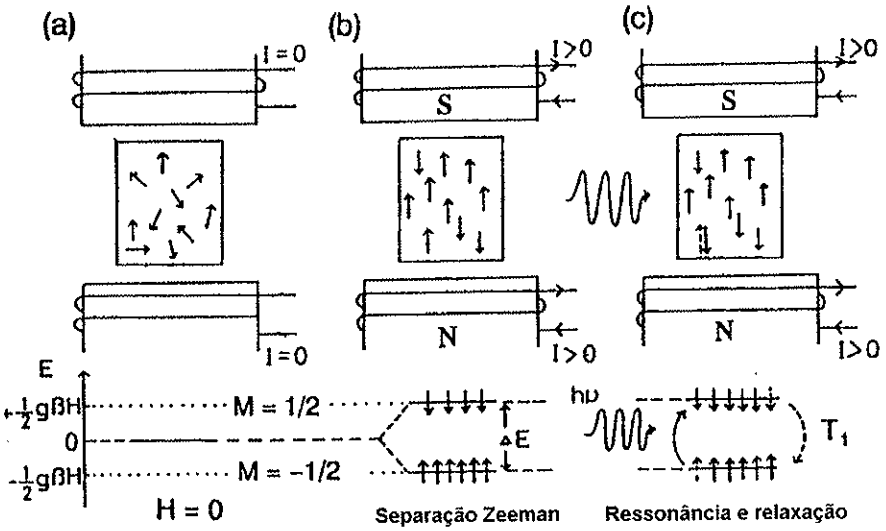

Figura 3.15: *(a) Orientação aleatória de spins, (b) Orientação parcial sob a influência do campo magnético, (c) Inversão dos spins pela absorção da microonda e relaxação.[Ikeya, 1993*

A energia que produz diferentes estados do spin com a influência do campo magnético H, é conhecido como efeito Zeeman e depende de H e do momento magnético($g\beta M$), onde M é o número quântico magnético, β o magneton de Bohr, e g o fator eletrônico (2,0023 para elétrons). A energia Zeeman é:

$$E_z = g\beta HM \tag{3.34}$$

Assim, os níveis de energia de um elétron com $S = 1/2$ se dividem em $M = 1/2$ e $M = -1/2$ no campo H. A direção do spin muda pela absorção da microonda quando a diferença da energia ($\Delta E_z = g\beta H$) for igual ao quantum de energia da onda eletromagnética $h\nu$. Onde ν é a freqüência da onda eletromagnética. A absorção da onda eletromagnética (microonda) pelos elétrons desemparelhados é chamado de "ressonância do spin eletrônico"(ESR) ou ressonância paramagnética eletrônica (EPR). A condição de ressonância é representada por:

$$g\beta H_o = h\nu \tag{3.35}$$

Onde H_o é o campo magnético ressonante. Assim, podemos obter a absorção ressonante mediante uma varredura do campo H. Mantendo a freqüência ν constante.

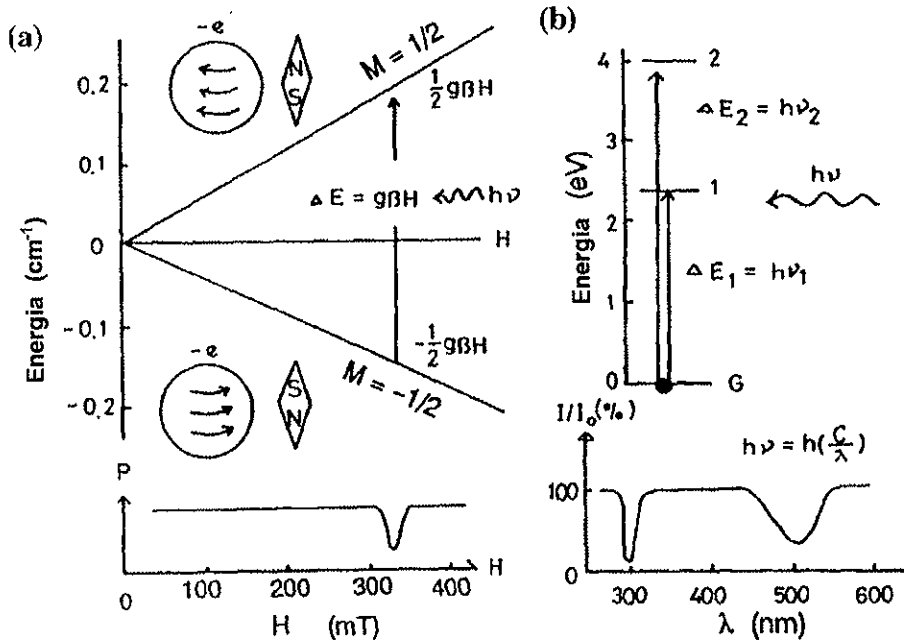

Figura 3.16: *(a) Níveis de energia de um spin como função do campo magnético, (b) Níveis de energía fundamental e excitado e, uma transição induzida por uma absorção ótica.[Ikeya, 1993]*

Da dependência com a temperatura do tempo de relaxação temos que, se a largura da linha de absorção da ressonância paramagnética é determinada pelas interações spin-

rede, esta decrescerá rapidamente com a diminuição da temperatura. Por outro lado, se as interações spin-spin predominam, a dependência com a temperatura da largura da linha, será muito pequena.

A posição e número de linhas da ressonância paramagnética só dependem das interações internas das substâncias paramagnéticas.

Na seguinte tabela se mostra o campo magnético ressonante H_0 para um sinal em $g = 2,0$ em bandas de freqüências típicas de microondas (comprimento de onda).

Tabela 3.3: *O campo magnético ressonante H_o para o sinal em g=2,0*

Banda	ν **(Hz)**	**Comprimento de Onda (cm)**	H_0 **(T)**
S	3,5	8,57	0,125
K	9,25	3,24	0,330
X	20,0	1,50	0,715
Q	35,0	0,86	1,250

3.4.3 O fator g

Na condição da ressonância o parâmetro g determina a posição da linha no espectro EPR e representa o único valor associado com as características da substância. O fator g é um parâmetro importante de um sinal EPR, já que os elétrons desemparelhados em ambientes diferentes possuem fatores g ligeiramente diferentes, o qual resulta na aparição de sinais específicos para os diferentes centros. A variação no valor de g ocorre indiretamente através da interação magnética entre o momento magnético do spin e o momento orbital magnético (interação spin-órbita).

O fator g é geralmente ao redor de 2,0. O valor g, para um elétron livre é de 2,0023 (com a correção relativística), mas os radicais que têm excesso de elétron mostram um fator g menor do que do elétron, já o radical deficiente de elétrons (centro de buraco) mostram um

valor g maior. O fator g difere para centros de elétron ou buraco em materiais cristalinos quando a direção do campo magnético é mudada.

3.4.4 Interação Hiperfina(hfs)

A rotação do núcleo positivamente carregado (spin nuclear) produz uma corrente circular e portanto um campo magnético na vizinhança, como no caso do spin do elétron. O spin nuclear pode ser visto como um ímã pequeno que interaja com o momento magnético dos spins eletrônicos. A EPR é afetada pela presença do spin nuclear na vizinhança desde que o campo magnético induzido por este, contribua também para a energia Zeeman do spin eletrônico como na *figura 3.17*. Assim, a interação do momento magnético de um elétron desemparelhado com o momento magnético do núcleo, produz desdobramentos fracos adicionais dos níveis do spin do elétron, que são expressos mediante o aparecimento de hfs no espectro EPR.

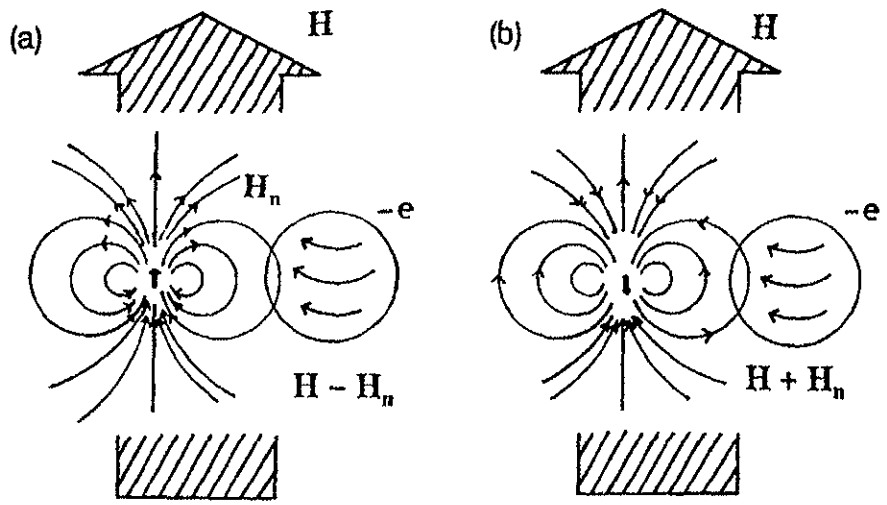

Figura 3.17: *Interação hiperfina devido ao spin nuclear ($m = 1/2$ e $m = -1/2$).(a)O spin nuclear orientado na direção do campo magnético produz um campo oposto ao elétron, (b) Para a direção oposta do spin nuclear, o campo ressonante é deslocado para o campo menor. [Ikeya, 1995]*

A estrutura hiperfina é altamente característica, e apresenta os meios mais convenientes para identificar os íons paramagnéticos pelo número de linhas observadas no espectro, proporcionando informação inestimável para a interpretação dos centros elétron-buraco.

O campo magnético induzido pelo núcleo difere ligeiramente quando a direção do campo magnético externo muda relativamente ao eixo do orbital p do elétron desemparelhado. A parte que depende do ângulo é chamado de "acoplamento hfs anisotrópico"e descreve a constante A de acoplamento hfs dada por:

$$A = A_s + A - p(3cos^2\theta - 1) \tag{3.36}$$

donde A_s e A_p são as constantes de acoplamento hfs isotrópico e anisotrópico respectivamente, e θ é o ângulo entre a direção do campo magnético e o eixo do orbital p. Fisicamente, A_s está relacionada com a probabilidade da nuvem de elétrons no núcleo, o qual possui um momento magnético $\mu_N = g_N\beta_N I$, onde g_N e β_N são o fator g e o magneton de Bohr para o núcleo, respectivamente e, I o número quântico do spin nuclear. A_s é chamado "Interação de contato de Fermi". A_p é devido à interação magnética dipolo-dipolo entre o spin do elétron e o spin nuclear. As constantes do acoplamento hfs são expressas por:

$$A_s = (2\pi/3)g_N\beta_N|\phi(0)|^2 \tag{3.37}$$

e

$$A_p = (2/5)g_N\beta_N < r^{-3} >< 3cos^2\theta - 1 > \tag{3.38}$$

onde, $\phi(0)$ é a função de onda no centro do núcleo e r a posição do elétron relativo ao núcleo.

Para um núcleo com spin $I = 1/2$, duas orientações são possíveis; ao longo da direção do campo magnético externo ($M_I = +1/2$) e o oposto ($M_I = -1/2$). Ambas orientações criam um pequeno campo adicional no lugar onde o elétron se encontra. Com a orientação paralela o campo local do núcleo $\Delta H_{núcleo}$ é adicionado ao campo externo H, e com a

orientação antiparalela , é substraído deste. Portanto, o elétron desemparelhado se encontrará no campo $H + \Delta H_{núcleo}$, ou em $H - \Delta H_{núcleo}$ e a condição de ressonância é dada por:

$$h\nu = g\beta(H \pm \Delta H_{nucleo}) \tag{3.39}$$

Assim, cada nível do spin experimentará um desdobramento adicional em dois subníveis, e cada linha de estrutura fina será dividida em duas linhas de estrutura hiperfina, eqüidistantes da posição de ressonância sem interação com o núcleo.

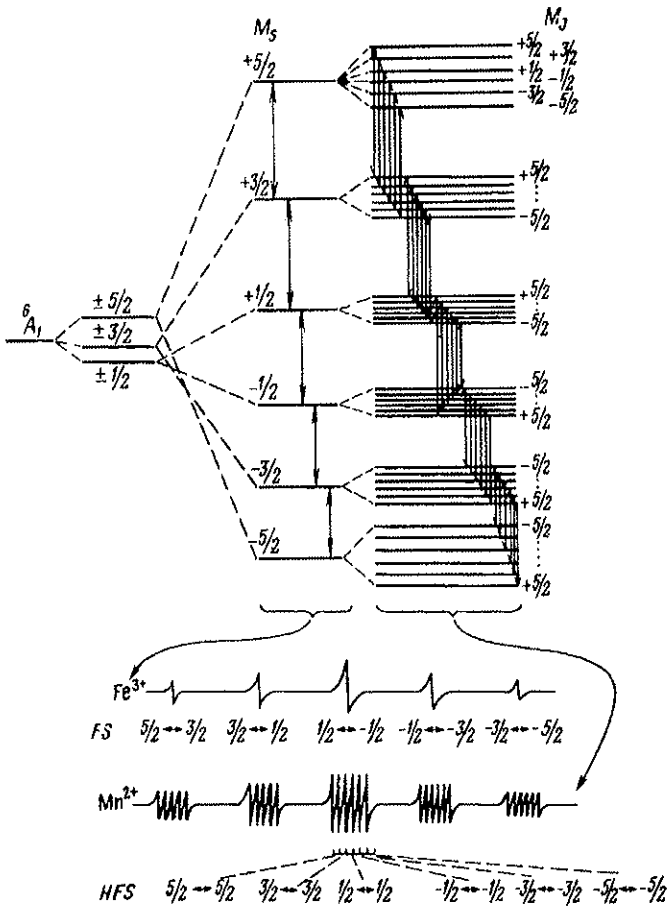

Figura 3.18: *Espectro EPR da estrutura hiperfina para íons com spin $S = 5/2$ e spin nuclear $I = 5/2$, por exemplo o Mn^{2+}. [Marfunin, 1975]*

Devido a curta distância entre os subníveis da interação hiperfina, em temperaturas

normais e não tão baixas eles são igualmente populadas e, portanto as linhas de hfs apresentam igual intensidade. A dependência do parâmetro de hfs(A) na simetria local é similar ao fator "g", no caso de simetria local cúbica a hfs é caracterizada por um único valor do parâmetro hfs (A), em simetria axial por dois valores ($A_{|}$ | e $A_{\perp}$ ou A e B), em baixa simetria e simetria rômbica por três (A_x,A_y,A_z). Na presença de vários isótopos de um mesmo elemento, o espectro EPR mostra superposição de hfs individuais para cada isótopo.

3.5 Teoria do campo cristalino

3.5.1 Alguma terminologia química

Um cristal iônico, natural ou artificial, é um composto químico e, como tal, é necessário usar a terminologia química. Neste trabalho, em particular, um cristal de silicato será investigado; ele é um composto de coordenação. Para entender o que é um composto de coordenação, será usado o exemplo citado por Kettle [44] no seu livro sobre "Physical Inorganic Chemistry", descrito abaixo. O trifluoreto de boro, BF_3, é um gás e o trimetilamina é um líquido. A mistura desses dois compostos reage exotermicamente, resultando um sólido branco cremoso. A estrutura do composto aparece na *figura 3.19* e como pode-se ver, o átomo de B se liga ao de N.

Esse composto é de coordenação no seguinte sentido: o átomo de B no BF_3 possui um orbital vazio na camada de valência, enquanto que o átomo de nitrogênio na trimetilamina tem dois elétrons na camada de valência. Admite-se que a ligação $B-N$ se dá pela doação desse par de elétrons de valência do N ao B, compartilhando esses dois átomos, os dois elétrons e formando o composto de coordenação.

Note-se que, uma vez formado o composto, não há diferença entre esse tipo de ligação e a ligação covalente usual; a diferença está na abordagem.

Nesse exemplo, costuma-se dizer que o átomo de N na molécula de trimetilamina "está coordenado ao átomo de boro".

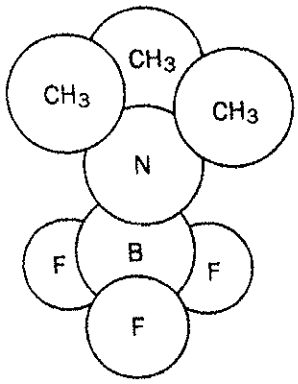

Figura 3.19: *A estrutura dos compostos de coordenação formado entre o trifluoreto de boro e trimetilamina.*

O grupo de coordenação é também chamado de grupo de "ligantes", no sentido de um ligante estar ligado ou preso ao aceitador de elétron. Um ligante pode ser átomo ou molécula.

A *tabela 3.4* apresenta alguns ligantes que participam de cristais iônicos de interesse, em particular de silicatos.

Tabela 3.4: *Alguns ligantes típicos, comuns em cristais iônicos inorgânicos da física de materiais*

	Ligantes	**Nome**
Átomos doadores do grupo VIIIA da tabela periódica	F^-	fluoreto
	Cl^-	cloreto
	Br^-	brometo
	I^-	iodeto
Átomos ou moléculas doadores do grupo VIA	O^{2-}	oxo
	O_2^{2-}	peroxo
	CO_3^{2-}	carbonato
	SO_4^{2-}	sulfato
	S^{2-}	tio

O número de ligantes diretamente ligados ao átomo central é chamado de número de

coordenação e, é um característico do composto de coordenação.

3.5.2 Teoria de campo cristalino

Será aqui apresentada a idéia básica para compreender as propriedades óticas e magnéticas de complexos (cristais) contendo metal de transição. A teoria pode englobar complexos de íons de lantanídeos e actinídeos, mas, a ênfase será nos íons de metal de transição.
A teoria se deve a Hans Bethe [45] que, em 1929, publicou um trabalho em que se considera o efeito de colocar um cátion isolado, como Na^+, na rede de um cristal iônico (que pode ser $NaCl$). O interesse dele estava em ver o que acontece com os níveis de energia do íon livre, quando colocado num campo eletrostático que existe dentro do cristal, campo este que foi chamado de "campo cristalino".

Os níveis de energia do íon antes de ser adicionado ao cristal, apresentam uma degenerescência considerável, principalmente, quando se desprezam os efeitos que produzem separações pequenas dos níveis; isto significa que existem, no íon livre conjuntos de autofunções, cada membro dos quais sendo bastante independente, isto é, ortogonal a todos os outros, no entanto, todos eles correspondem à mesma energia. O que acontece com esse íon quando é colocado dentro de um cristal iônico?. Em particular, o que acontece com a degenerescência?.

Bethe mostrou que, em alguns casos, a degenerescência permanece, mas, em outros, desaparece. Tudo depende da geometria do ambiente cristalino e dos termos $^1S, ^3P, ^2D$, etc. das funções de onda do íon livre. Posteriormente foi demonstrado que os complexos (cristais) se comportam como se a ligação do íon metálico central com os ligantes que circundam fosse puramente eletrostático.

Esta abordagem, de obter a estrutura eletrônica do complexo de metal de transição, ficou sendo conhecida com o nome de "teoria do campo cristalino".
A teoria do campo cristalino é baseada na idéia original de Bethe, segundo a qual os

ligantes só têm o papel de produzir um campo eletrostático que, é claro, altera a estrutura eletrônica do cátion nele imerso.

No caso de minerais (cristais) de silicatos, o cátion é um dos metais de transição e, os ligantes criam um campo tetraédrico, octaédrico, etc. dependendo da simetria na qual se encontram, cujo efeito é estudado na teoria do campo cristalino.

3.5.3 Campo Cristalino

Segundo H. Bethe [45], "A teoria do Campo Cristalino dá uma descrição dos efeitos de campos elétricos de simetrias definidas sobre um átomo numa estrutura cristalina. Uma confirmação física direta deve ser obtida pela análise dos espectros do cristal".

A teoria do campo cristalino descreve as origens e as conseqüências das interações de cargas negativas circundantes sobre os níveis de energia orbitais de um íon de metal de transição. Essas cargas negativas, coletivamente denominadas LIGANTES, são devido a ânions ou grupos dipolares. Cada um dos quais é tratado como sendo puntiforme, situado em pontos da rede cristalina, em torno do íon de metal de transição. Isto é uma aproximação, pois os ligantes típicos como O^{2-}, OH^{-}, H_2O, SO_4^{-2}, etc., são muito maiores do que os raios iônicos dos cátions correspondentes.

Dois fatores ou parâmetros importantes são a simetria e a intensidade do campo eletrostático produzido pelos ligantes. As mudanças induzidas sobre o íon de metal de transição dependem do tipo, posições e simetria dos ligantes da vizinhança.

3.5.4 Um metal de transição no campo de ligantes

Um íon de metal de transição na fase gasosa, que é um íon livre, tem cinco orbitais d degenerados os quais são definidos na *equação 3.40* . R_{nl} é a função radial do elétron com número quântico n e l, e a componente restante de cada orbital é um esférico harmônico (Y_{lm}) que depende do número quântico ml e é descrito usando as coordenadas polares do

elétron como se define na *figura 3.20.*

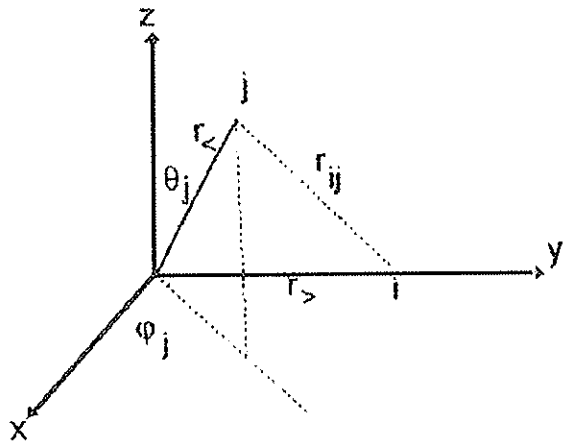

Figura 3.20: *Coordenadas polares para o elétron j e ligante i no modelo da carga pontual.*

$$
\begin{aligned}
d(m_l = 0) &= R_{nl}\sqrt{1/(2\pi)}\sqrt{5/8}(3cos^2\theta - 1) \\
d(m_l = \pm 1) &= R_{nl}\sqrt{1/(2\pi)}\sqrt{15/4}cos\theta sin\theta e^{\pm i\phi} \\
d(m_l = \pm 2) &= R_{nl}\sqrt{1/(2\pi)}\sqrt{15/16}sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}
\end{aligned}
\tag{3.40}
$$

Da teoria de grupo, quando o íon de transição se encontra num ambiente do ligante octaédrico (O_h) ou de menor simetria, estes orbitais d devem sofrer desdobramento.

No modelo de campo cristalino, tratamos os ligantes como cargas pontuais negativas e, avaliamos sua interação repulsiva com o elétron nos orbitais d, admitindo que não há superposição dos orbitais do ligante com os do metal.

A energia de um orbital ϕ_i é dada pelo elemento de matriz:

$$E = \langle \phi_i | V | \phi_i \rangle \tag{3.41}$$

Onde, na teoria do campo cristalino, V é o operador da Hamiltoniana que descreve a interação coulombiana entre os elétrons d e os ligantes.

Em nosso caso os ϕ são cinco vezes degenerados no íon livre e, podemos resolver o determinante secular para extrair as energias do conjunto de funções de onda no campo cristalino.

Considerando um campo cristalino geral V perturbando os orbitais d, o determinante secular geral fica:

$$\begin{array}{lccccc} \text{ml} & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ 2 & \langle 2|V|2\rangle - E & \langle 2|V|1\rangle & \langle 2|V|0\rangle & \langle 2|V|-1\rangle & \langle 2|V|-2\rangle \\ 1 & \langle 1|V|2\rangle & \langle 1|V|1\rangle - E & \langle 1|V|0\rangle & \langle 1|V|-1\rangle & \langle 1|V|-2\rangle \\ 0 & \langle 0|V|2\rangle & \langle 0|V|1\rangle & \langle 0|V|0\rangle - E & \langle 0|V|-1\rangle & \langle 0|V|-2\rangle \\ -1 & \langle -1|V|2\rangle & \langle -1|V|1\rangle & \langle -1|V|0\rangle & \langle -1|V|-1\rangle - E & \langle -1|V|-2\rangle \\ -2 & \langle -2|V|2\rangle & \langle -2|V|1\rangle & \langle -2|V|0\rangle & \langle -2|V|-1\rangle & \langle -2|V|-2\rangle - E \end{array} = 0$$

As magnitudes desses elementos devem ser avaliadas numericamente e, então, o determinante é resolvido para obter as energias dos cinco orbitais d no campo descrito por V. Exceto em situações de simetria extremamente baixa podemos esperar que muitos dos elementos não diagonais do determinante sejam zero. Uma vez que todos os valores numéricos estão disponíveis, o determinante é diagonalizado. Isto envolve manipulações na matriz, tais que os elementos não diagonais sejam zero. Assim os números restantes na diagonal da matriz são as cinco soluções do determinante.

Elas representam as energias dos cinco orbitais d no campo V. Este determinante secular é, simplesmente, a matriz formada pelo conjunto de cinco equações simultâneas com cinco incógnitas. Notemos que a soma dos elementos da diagonal deste determinante é igual à soma das energias das raízes e, as funções de onda que diagonalizam a matriz são os orbitais d apropriados de um elétron, que significa que eles são as funções de onda simetricamente adaptadas para o ambiente do ligante do complexo.

3.5.5 Níveis de energia de um elétron de um átomo livre e de um átomo num campo cristalino

Aqui serão revistos os princípios gerais por trás do cálculo das energias dos vários termos da teoria dos grupos, provenientes de uma configuração d_n, tanto na aproximação de campo fraco como forte, em moléculas cúbicas e não - cúbicas.

Partimos da equação de Schrödinger:

$$\nabla^2\phi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\phi = 0 \tag{3.42}$$

Em átomos com vários elétrons:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i{}^2 - \sum \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \zeta_i(r_i)\overrightarrow{l_i}\,\overrightarrow{s_i} \tag{3.43}$$

onde Z é a carga nuclear efetiva, r_i a distância do i-ésimo elétron ao núcleo, r_{ij} a distância entre o *i-ésimo* e *j-ésimo* elétrons.

O número de estados excitados que uma dada configuração d_n gera, depende somente da simetria molecular e é bastante independente do modelo usado para descrever as ligações ligantes - metal. Usando os argumentos de simetria molecular, o número de estados excitados, portanto, em geral, o número de transições eletrônicas pode ser deduzido. Além disso, usando a teoria do campo cristalino, de modo empírico, suas energias relativas podem ser determinadas. Embora, esta teoria simples não possa produzir energias absolutas, os dados experimentais podem ser ajustados à teoria para gerar parâmetros radiais semiempíricos que numa visão simples, reflete a interação entre o metal e o ligante. Num sistema multi-elétron, os parâmetros de repulsão intereletrônica estão incluídos de uma maneira bem definida, conduzindo a um ajuste geralmente bem aceitável do espectro eletrônico.

A energia potencial do elétron j em relação ao ligante i é dada por:

$$V_i = \frac{Z_i e^2}{r_{ij}} \tag{3.44}$$

Onde Z_i é a carga do ligante i. Somando esse potencial sobre todos os ligantes obtém-se o potencial ao qual o elétron j está sujeito na vizinhança de cargas negativas.

È conveniente escrever os harmônicos esféricos de $\frac{1}{r_{ij}}$ em relação ao núcleo do metal como centro. O potencial, soma de $\frac{Ze^2}{r_{ij}}$ toma a forma:

$$\sum_i \frac{Ze^2}{|r_i - r_j|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{k} \left| \frac{4\pi}{2k+1} \sum_i ZeY_k^{q*}(\theta_i', \phi_i') \right| \frac{r_>^k}{r_<^{k+1}} Y_k^q(\theta_j, \phi_j) \tag{3.45}$$

Onde $Y_k^q(\theta_i, \phi_i)$ é referente a carga do ligante e $Y_k^q(\theta_j, \phi_j)$ ao elétron. As distâncias radiais $r_<$ e $r_>$ são, respectivamente, a menor e maior dos vetores radiais conectando a origem ao elétron e ao ligante. Admite-se, em geral, embora não necessariamente, que o elétron não se move longe do núcleo do metal de modo que $r_<$ é a distancia elétron-núcleo.

Com a equação (3.45) inserida na hamiltoniana, podem ser calculadas as energias de uma configuração eletrônica dentro de qualquer campo cristalino dado. A simetria do ambiente de ligantes pode ser descrita através dos harmônicos. Uma função de onda consiste de uma parte radial e de outra angular, a primeira dando o afastamento do núcleo, enquanto a segunda dá a simetria do seu orbital. Isto quer dizer que, a expressão $E = \langle \phi_i | V | \phi_i \rangle$ desenvolvida terá, também, componentes radial e angular.

O operador do campo cristalino, que descreve uma geometria particular, é construído a partir de uma combinação linear de harmônicos esféricos, que se transformam como uma representação totalmente simétrica no grupo em questão. Isto é uma conseqüência da forma de uma molécula ser independente de se é refletido ou rodado e, portanto, todos seus caracteres debaixo dos operadores do grupo são unitários, isto é, é totalmente simétrico.

Por exemplo, os orbitais d sendo pares relativo à inversão, somente harmônicos pares podem contribuir para a hamiltoniana, isto é, harmônicos cujos valores k são pares. Os harmônicos ímpares (k ímpar) são "ungerade". A inclusão de tais harmônicos na hamiltoniana torna esta ímpar em relação à inversão, portanto, incapaz de acoplar as funções d pares, i.e., a integral não se transforma mais como uma representação totalmente simétrica

do grupo em questão. além disso, as funções com $k > 4$ não podem acoplar dois orbitais d com $l = 2$. Para as funções do orbital f é necessário estender a hamiltoniana para $k = 6$.

A somatória (3.45) fica reduzida para os orbitais d, para $k = 0, 2$ e 4. O valor q representa a projeção dos módulos k dos vetores ao longo da direção-z exatamente como o número quântico m_l é a componente-z do número quântico angular l.

Em princípio todos os valores q contribuirão. Porém, a consideração da forma explícita das harmônicas esféricas fornece uma simplificação. Então, o potencial do campo cristalino é dado como função da coordenada do elétron r como:

$$V_c = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{k} r^k q_{km} C_m^{(k)}(\theta, \varphi) \tag{3.46}$$

onde

$$q_{km} = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{(1/2)} \frac{Ze^2}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^{6} Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i) \tag{3.47}$$

e

$$C_m^{(k)}(\theta, \varphi) = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_{km}(\theta, \varphi) \tag{3.48}$$

Para um campo cristalino cúbico, por exemplo, temos que o potencial V_c é:

$$V_c(r) = \frac{7}{3}\frac{Ze^2}{R^5} r^4 \left[C_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}}(C_4^4 + C_{-4}^4)\right] \tag{3.49}$$

com

$$D = \frac{35Ze^2}{4R^5} \quad q = \frac{2}{105}\langle r^4 \rangle \tag{3.50}$$

Assim, em termos dos parâmetros reais B_q^k, conhecidos como parâmetros do campo cristalino, o potencial é dado por:

$$V_c = \sum_{kq} B_q^k C_q^k \tag{3.51}$$

O resultado desses cálculos é usado no reconhecimento de quais níveis de energia contribuem para as bandas de absorção, experimentalmente obtidas.

3.5.6 Separação dos níveis de energia num campo cristalino

Transições do campo cristalino são transições entre os orbitais parcialmente cheios não degenerados d de elementos de transição num entorno quimicamente coordenado. Eles explicam a origem da cor em minerais, devido a componentes metálicos de transição, como acontece com o Cr^{3+} no berilo, dando a esmeralda. As transições do campo cristalino são mais comuns em minerais contendo metais de transição de primeira espécie tais como Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni e Cu. Porém, os metais de transição da segunda e terceira espécie e particularmente os lantanídeos ou terras raras ocasionalmente também participam da cor dos minerais.

Como já foi mencionado, num átomo isolado e livre, os cinco orbitais são degenerados com a mesma energia, porém, quando um íon de metal de transição encontra-se num sítio de coordenação com íons de oxigênio na vizinhança com cargas negativas localizadas, essa degenerescência pode ser levantada parcial ou totalmente. Em um campo octaédrico, por exemplo, existirá uma separação de energia dos orbitais d. Já que os orbitais d não são grandemente degenerados, os elétrons podem ser excitados entre os níveis de energia t_{2g} e e_g (*figura 3.21*). Estas transições referem-se ao campo cristalino ou transições $d - d$, que comumente têm energias correspondentes aos comprimentos de onda da luz visível e devem causar absorção no visível.

Nos minerais, a situação é um tanto diferente, já que a maioria dos lugares ocupados por metais são altamente distorcidos e têm simetria consideravelmente baixa do que um octaedro ou tetraedro. O efeito dessa distorção favorece a separação dos níveis de energia dos orbitais d, pela mesma razão que ocasionou a separação inicial em um octaedro ideal. Visto que os orbitais têm uma geometria fixa, o arranjo exato dos ânions de oxigênio determina quais orbitais sofreram o maior grau de repulsão colombiana. Assim, a geometria dos sítios de coordenação do metal determina a ordem e a separação dos níveis de energia

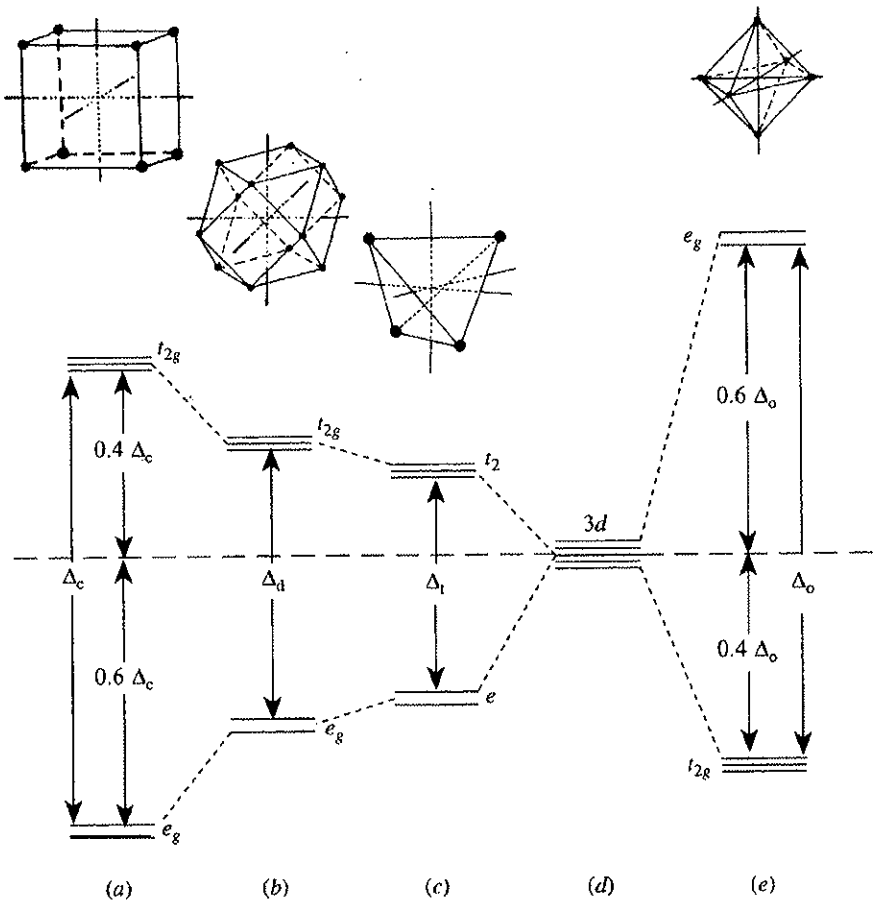

Figura 3.21: *Separação devido ao campo cristalino dos orbitais 3d de metais de transição em coordenação (a) cúbica, (b) dodecaédrica, (c) tetraédrica, (d) esférica, (e) octaédrica.[Burns, 1985]*

do orbital d (*tabela 3.5 e 3.6*). Dependendo da distorção do sítio, a maioria ou toda a degenerescência dos cinco orbitais d pode ser removida.

Tabela 3.5: *Termos resultantes das configurações d^n*

Configuração	Estado espectroscôpico
d^1, d^9	^2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2X), ^2F)$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2X), ^3D, ^3P(2X), ^1I, ^1G(2X), ^1F, ^1D(2X), ^1S(2X)$
d^5	$^4S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2X)$ $^2F(2X), ^2D(3X), ^2P, ^2S$

Tabela 3.6: *Separação do campo cristalino dos termos de Russell Saunders para as configurações d^n num campo cristalino octaédrico*

S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
E	$A - 2g + T_{1g} + T_{2g}$
F	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
G	$E_g + 2T_{1g} + T2g$
H	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

3.5.7 Parâmetros do campo cristalino

A hamiltoniana pode ser representada quantitativamente por:

$$\begin{array}{ccccccc} H = & H_0 & + & H_{ee} & + & H_C & + & H_{LS} \\ & & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ & & & B, C & & Dq & & \xi \end{array} \tag{3.52}$$

onde B, C são parâmetros de repulsão intereletrônica que governam o termo de separação devido à repulsão coulombiana dos elétrons; Dq é o parâmetro do campo cristalino cúbico determinando o termo de separação por um campo cristalino cúbico (H_{CF}); ξ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita.

Os parâmetros de interação intereletrônica são utilizados para interpretar o espectro de

absorção, na forma de parâmetros de Racah (B e C). Assim, usando dados experimentais do espectro de absorção para um íon livre, os valores numéricos dos parâmetros de Racah podem ser obtidos. Os valores medidos de B e C do espectro de absorção dos cristais são sempre menores que os parâmetros para íons livres. Enquanto em íons livres os parâmetros B e C são medidos da repulsão eletrônica, nos cristais eles chegam a considerar também a ligação covalente, assim apresentam um desvio empírico do modelo de carga pontual. Isto é, à medida que a ligação é mais covalente o valor de B diminui, sendo menor, em cristais do que no íon livre.

Os valores Dq, B e C são determinados do espectro de absorção, especificamente Dq representa uma das mais importantes características espectroscópicas para um íon num cristal. O termo D, depende das cargas pontuais, e q representa as propriedades do elétron do átomo central. Assim, Dq depende de:

- O tipo de íon de metal de transição, Dq possui um valor muito grande para M^{3+} ($Dq = 1400 - 2500cm^{-1}$) do que para $M^{2+}(Dq = 750 - 1250cm^{-1})$. Portanto Dq para íons d^5 é menor do que para d^4 e d^6. As séries espectroquímicas existem de acordo com o incremento de Dq.

- As distâncias entre metal-ligante R.

- A coordenação, $Dq_{oct} : Dq_{cub} : Dq_{tetr} = 1 : 8/9 : 4/9$

Os diagramas Tanabe -Sugano (*figura 3.22*) representam as energias dos níveis de energia do campo cristalino em função do parâmetro do campo cristalino $10Dq$ para valores dados de C/B. O termo do estado fundamental coincide com a coordenada horizontal neste diagrama, enquanto que as outras posições dos termos do íon livre variam de acordo com a mudança da interação intereletrônica (descritas pelas mudanças em B e C nos cristais em comparação com o íon livre) entre os termos do cristal, mostradas como coordenadas

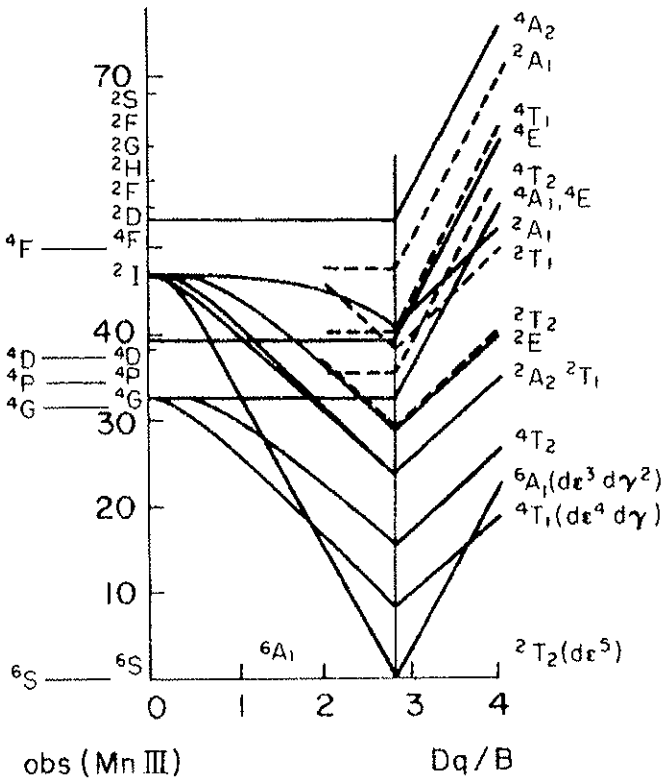

Figura 3.22: *Diagrama de Tanabe-Sugano para o MnIII* [Tanabe e Sugano, 1970].

verticais. Estes diagramas são os únicos que mostram o comportamento de todos os níveis de um campo cristalino, a posição relativa dos níveis e as variações da energia como função da força do campo cristalino.

As transições do estado fundamental ao estado excitado podem ser spin-proibidas ou spin-permitidas. As transições são spin-permitidas entre estados da mesma multiplicidade, i.e. usualmente entre os níveis devido à separação do mesmo termo fundamental, transições entre os estados de diferente multiplicidade são spin-proibidos. As transições permitidas produzem bandas de absorção intensas, enquanto que as proibidas correspondem a bandas pouco intensas algumas vezes não observadas completamente.

Capítulo 4

Materiais e métodos experimentais

4.1 Materiais investigados e sua preparação

Os materiais em investigação são duas amostras naturais de silicatos do grupo granada, aqui denominadas grossular V (GV) e grossular VI (GVI), e que contém Ca, Al e SiO_4 como elementos composicionais. As amostras foram obtidas de Araçuai- Minas Gerais. Através da análise de difração de raios X e, posterior comparação com o difratograma padrão foi comprovado que, efetivamente, as duas amostras têm a mesma estrutura cristalina de grossular. A diferença entre as amostras é devida ao diferente teor de impurezas nelas contidas, sendo umas das principais diferenças a quantidade de manganês e ferro que são conhecidas como responsáveis pela cor do grossular. Portanto a amostra aqui denominada GV apresenta cor rosa e a segunda amostra denominada GVI é de cor marrom amarelado claro como se observa na *figura 4.1 e 4.2*.

4.1.1 Preparação das amostras

As amostras naturais foram pulverizadas e peneiradas cuidadosamente, retendo graõs de 0,180 e 0,080mm de diâmetro. Os grãos menores que 0,080mm foram utilizados para a análise composicional (Fluorescência de raios X) e análise estrutural (Difração de raios X). Os grãos entre 0,180 e 0,080mm, foram utilizados para realizar medidas de termoluminescência (TL) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

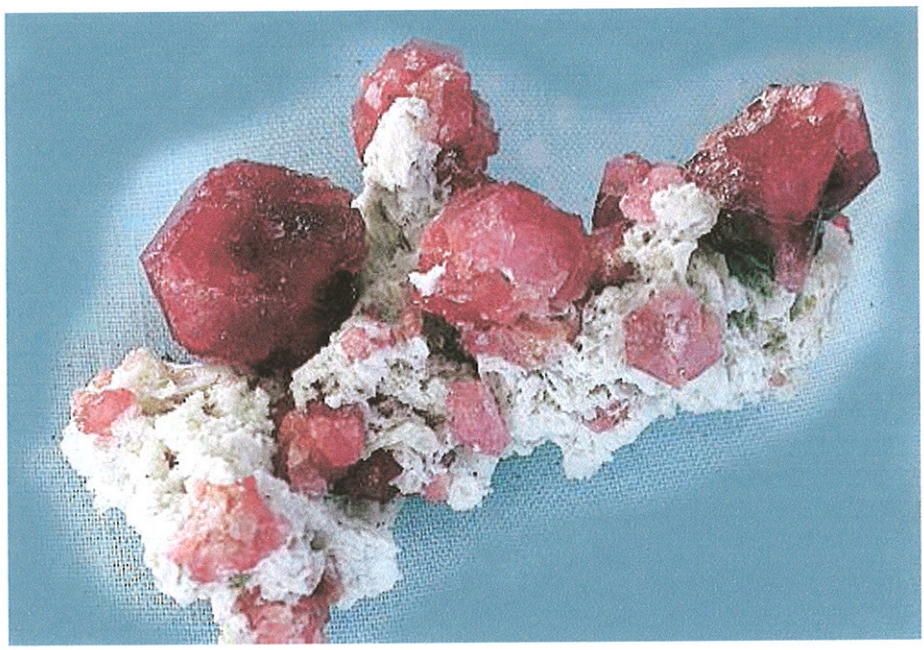

Figura 4.1: *Amostra natural de grossular V*

Figura 4.2: *Amostra natural de grossular VI*

Para as medidas de absorção ótica foram cortadas lâminas finas de fases paralelas de aproximadamente 2-2,5mm de espessura, utilizando-se uma serra de precisão *Isomet* com uma lâmina recoberta com diamante. Posteriormente, as lâminas foram bem polidas nas ambas as fases e lavadas para a obtenção de melhores resultados.

4.1.2 Irradiação

A irradiação gama das amostras foi realizada no laboratório do CTR-IPEN, que utiliza as fontes de ^{60}Co , Panorâmica(doses menores) e Gamacell (doses maiores). Na primeira, as amostras são colocadas a uma distância de 10cm da fonte de irradiação com uma taxa de dose de aproximadamente 0,37kGy/h, e na Gamacell com uma taxa de dose de 5,50kGy/h. As irradiações foram feitas em temperatura ambiente e em condições de equilibrio eletrônico.

As amostras (lâminas e em pó) foram preparadas de tal forma que, estejam protegidas da luz durante e depois da irradiação. Para isso, elas são colocadas em papel vegetal e posteriormente seladas em saquinhos pretos e/ou papel alumínio.

4.2 Equipamentos de medidas

4.2.1 Termoluminescência

Para as medidas de termoluminescência foram utilizadas quantidades constantes de massa, aproximadamente 0,020grs de amostra em pó. As medidas das curvas de emissão termoluminescente, foram feitas no Leitor TL Daybreak modelo 1100, que é de propriedade do Laboratorio LACIFID. As principais características deste aparelho são, a capacidade de leitura automática de 20 amostras (usado em trabalhos de rotina, como dosimetria e datação), taxa de aquecimento de 1 a 25°C/s, temperatura máxima de aquecimento de 700°C e a possibilidade de controlar a atmosfera onde a amostra é colocada(vácuo ou fluxo de nitrogênio). Este aparelho é controlado mediante um software desenvolvido pelo mesmo

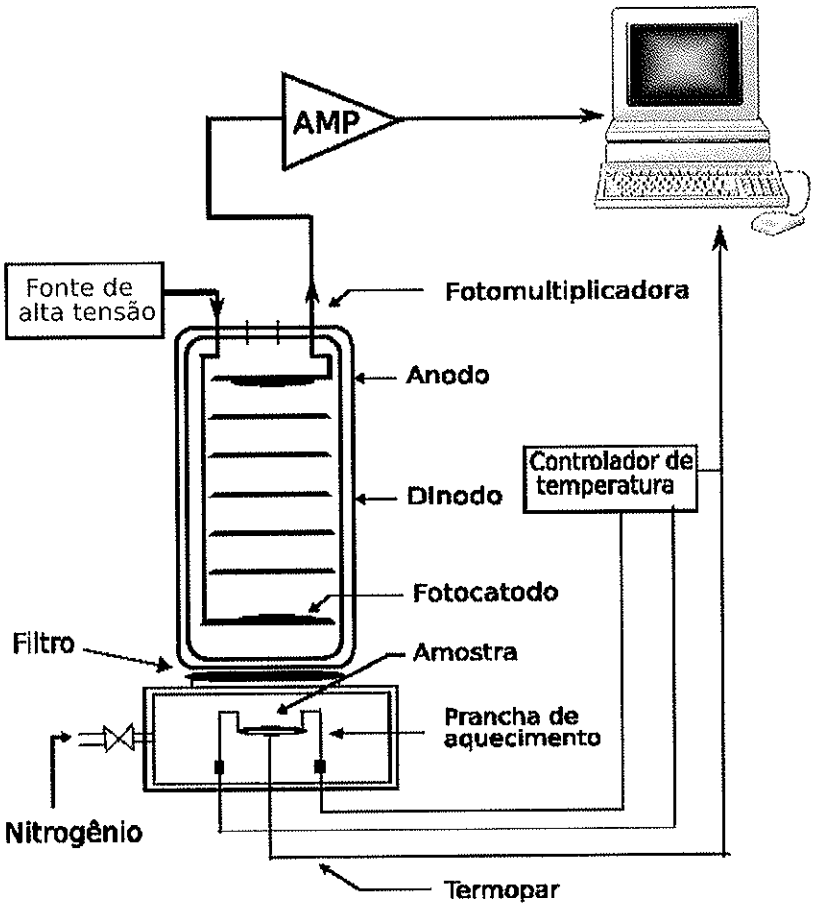

Figura 4.3: *Esquema do leitor TL utilizado. Para o espectro de emissão utilizamos um monocromador para separar os comprimentos de onda desejados.*

fabricante.

Os sistema de leitura TL consta fundamentalmente de um sistema de aquecimento controlado, um sistema de detecção da luz e conversão em sinais elétricos e um microcomputador, onde visualizamos a curva TL (*figura 4.3*).

O sistema de aquecimento consta de uma prancheta de alta resistência, que é aquecida pela passagem de corrente elétrica, cuja intensidade é governada por um controlador de temperatura.

Um termopar soldado na prancheta monitora a temperatura, cuja tensão é enviada

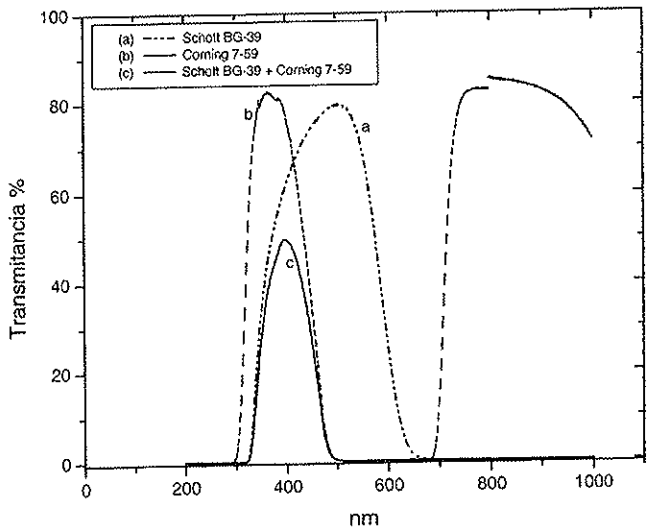

Figura 4.4: *Curvas de transmissão dos filtros*

ao controlador de temperatura. O sistema de detecção da luz, consiste de uma válvula fotomultiplicadora modelo EM16935QA da "Elétron Tubes Ltd."

Um fator limitante na medida da luz TL é a radiação do corpo negro, que é produzido pela prancheta durante o aquecimento em altas temperaturas. O uso de filtros óticos e absorvedores de calor, permitirá suprimir o sinal do fundo térmico e distinguir o sinal TL nestas temperaturas. O leitor Daybreak, utiliza dois filtros, o Corning 7-59 e o Schott BG-39, cujas curvas de transmissão são apresentadas na *figura 4.4*.

Espectro de emissão termoluminescente

As medidas do espectro de emissão TL foram feitas utilizando um aparelho montado no laboratorio LACIFID do Instituto de Física da USP. As amostra irradiadas são colocadas na parte central de uma placa de platina, que é aquecida através da corrente elétrica. A temperatura da panela é monitorada por um termopar tipo K (chromel-alumel) cuja tensão é enviada ao controlador de temperatura.

Sabe-se que a luz TL, que um cristal emite, em geral, é colorida. O quartzo, o LiF

emitem luz na região do azul, o borato de lítio, luz alaranjada. Por isso, se passar por um monocromador, a luz TL apresenta um espectro contendo uma ou duas bandas, em torno de determinado comprimento de onda. Em geral, porém, é uma banda relativamente larga. Em nosso caso a luz emitida pela amostra passa por uma lente e um monocromador (UNICROM 100 da FUNBEC).

A faixa espectral desejada é percorrida utilizando um motor de passo que controla o bastão de varredura. A luz emergente é detectada por uma válvula fotomultiplicadora HAMAMATSU 551S que possui sensibilidade entre 190 - 800nm. A corrente da fotomultiplicadora é convertida em tensão mediante um eletrômetro (Keithley Instruments-modelo 610C) que a converte em tensão, e é registrada através do registrador ECBR202.

Devido a pouca intensidade TL registrada por esta leitora, somente foi possível realizar medidas das curvas de emissão TL monocromáticas, onde fixamos o monocromador para o comprimento de onda desejado (nm), assim, apenas a luz deste comprimento de onda é detectada pela fotomultiplicadora.

4.2.2 Ressonância Paramagnética eletrônica

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica foram feitas utilizando 150mg de amostra em pó, colocada em tubinhos de quartzo dentro da cavidade EPR. Para as medidas em baixa temperatura, os tubinhos foram colocados dentro de un dewar contendo nitrogênio liquido (77K). As medidas foram realizadas usando o espectrômetro BRUCKER modelo EMX, que opera na banda X.

Um espectrômetro simples possui um eletroímã, a fonte de radiação de microondas, o porta-amostra e o detector. A *figura 4.5* mostra as principais partes do espectrômetro Bruker. A fonte de radiação eletromagnética e o detector encontram-se numa caixa chamada "ponte de microondas". A amostra é colocada na cavidade da microonda, a qual é uma caixa metálica que ajuda a amplificar os sinais fracos da amostra. O magneto que é utili-

zado para separar os níveis de energia eletrônicos (separação Zeeman). O "console" contém o processador de sinais, a eletrônica de controles e, o microcomputador.

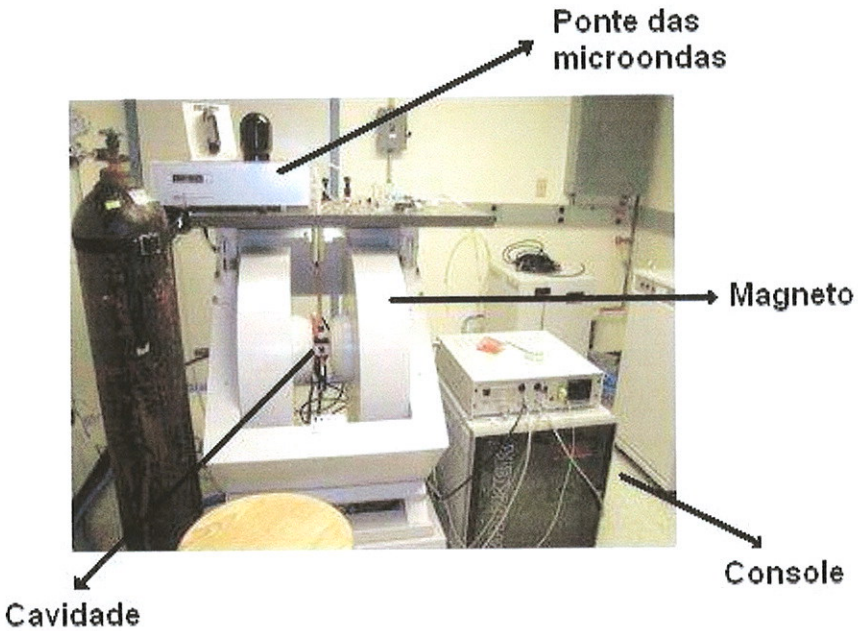

Figura 4.5: *Espectrômetro Bruker EMX*

Controlador do Campo Magnético

Em espectroscopia EPR é necessário ter um campo magnético estático B que deve ser muito estável. O controlador de campo magnético consta de duas partes, uma que ajusta os valores do campo e controla o tempo de varredura do campo e, outra que regula a corrente das bobinas do magneto para obter o campo magnético desejado. A varredura do campo é dividida em passos discretos. A voltagem correspondente a cada passo é enviada para o controlador que regula o campo magnético. O tempo de varredura é controlado pela variação do tempo de espera entre cada passo individual. A regulação do campo magnético ocorre através de um detector de efeito Hall que se encontra na abertura do ímã. A regulação é acompanhada da comparação entre a voltagem do detector Hall com a

voltagem dada pela outra parte do controlador.

Ponte de microonda

A *figura 4.6* mostra as partes principais da ponte de microondas, começando do ponto **A** que é a fonte de microonda. Seguindo temos o atenuador variável, um dispositivo que obstrui o fluxo da radiação da microonda. Com o atenuador podemos controlar com maior precisão a potência da microonda.

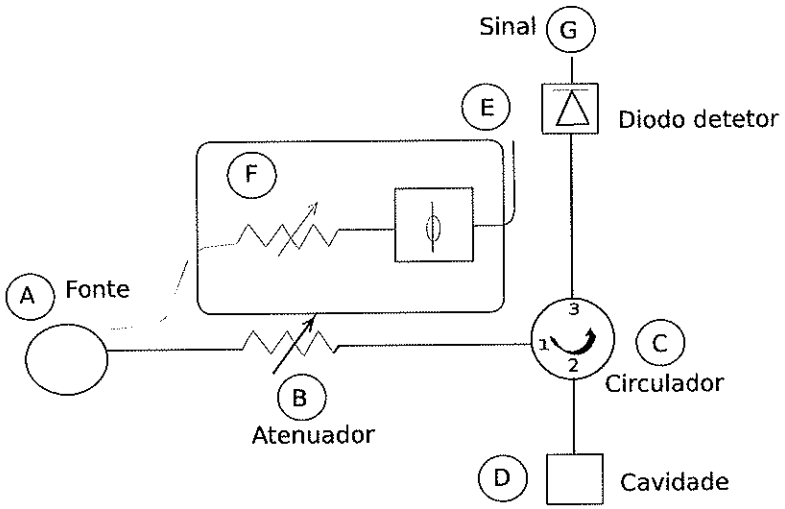

Figura 4.6: *Diagrama da ponte de microondas*

O diagrama acima apresenta um espectrômetro de transmissão, mas na realidade a maioria dos espectrômetros são de reflexão, quer dizer, que eles medem as mudanças na quantidade de radiação, que refletiu para trás da cavidade da microonda, que contém a amostra (ponto **D**). Portanto, o circulador no ponto **C** é um dispositivo que permite detectar somente a radiação da microonda que retorna da cavidade.

Usa-se um diodo de barreira Schottky para detectar as microondas refletidas(ponto **E**).

A cavidade EPR

A cavidade EPR é utilizada para amplificar os sinais fracos das amostras. A forma da cavidade depende do modo de uso e, particularmente da freqüência de microondas, que será usada, já que a dimensão da cavidade e a guia de ondas deverão igualar-se ao comprimento de onda da microonda (ressonância).

Como as amostras não ocupam a cavidade toda, a correta posição da amostra é muito importante para que a intensidade do sinal seja máxima. Em nosso caso a cavidade é retangular. As cavidades são caracterizadas pelo fator de qualidade "Q". Quando "Q"aumenta , a sensibilidade do espectrômetro aumenta.

Detector da fase sensitiva

O detector de fase sensível ou Lock-in Amplifier converte o sinal da corrente direta da cavidade em corrente alternada (c.a.), cuja conversão discrimina o ruído e facilita a amplificação do sinal. Um refinamento adicional é a detecção da fase do sinal EPR com a fase da microonda e a modulação Zeeman.

4.2.3 Absorção ótica

As medidas dos espectros de absorção ótica foram realizadas usando o espectrofotômetro VARIAN modelo CARY 500 UV-Vis-NIR, que registra comprimentos de onda de 175 a 3300nm (*figura 4.7*).

O espectrofotômetro possui uma lâmpada de deutério, que é utilizada para a região UV e, uma lâmpada de quartzo-halogênio usada para a região visível e infravermelho próximo. O feixe de luz proveniente da fonte se divide em dois, sendo que um atravessa a amostra e outro atravessa o meio de referência. A luz passa por um monocromador antes de atingir a amostra. Os espectros são registrados por um computador através de um detector, o sistema de detecção é feito mediante uma válvula fotomultiplicadora (175-900nm) e um

diodo fotocondutor de *PbS* (faixa de detecção de 700-3300nm).

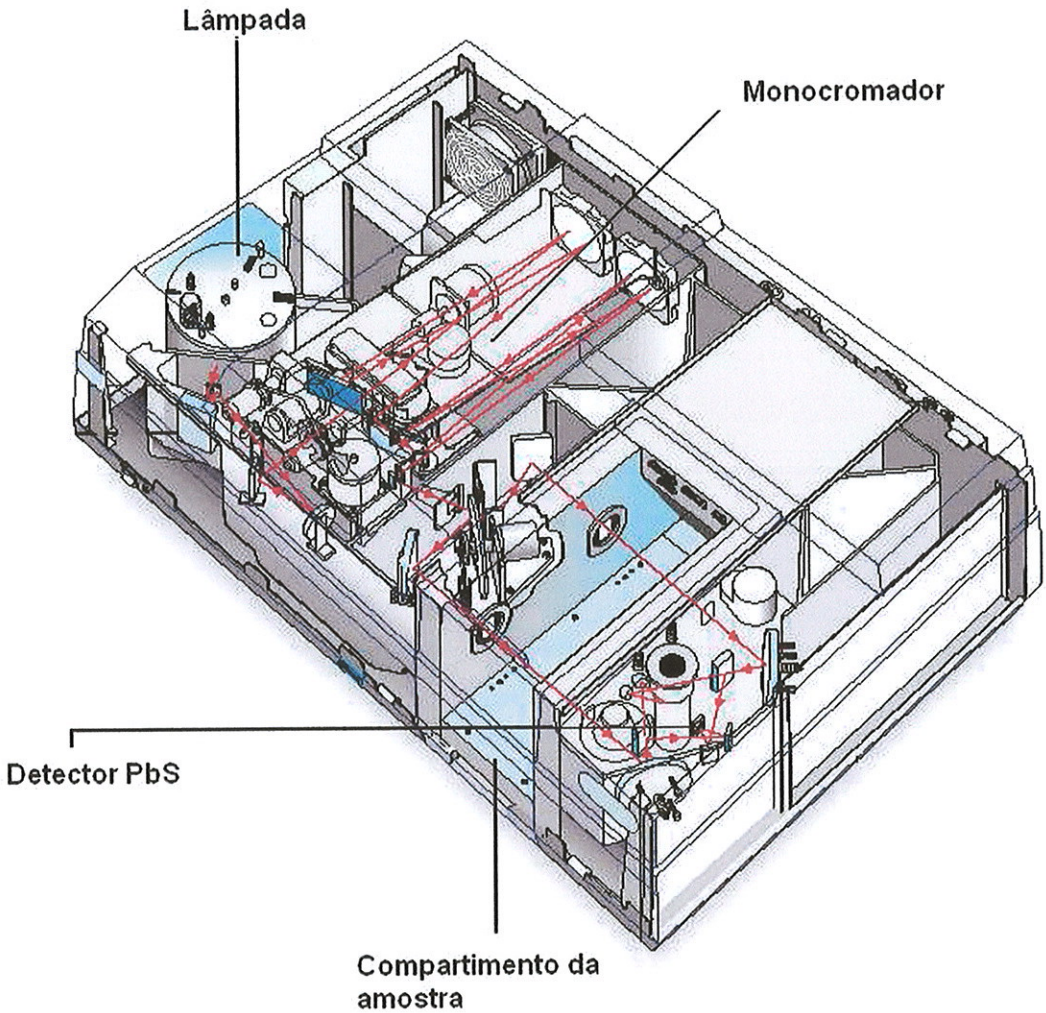

Figura 4.7: *Espectrofotômetro CARY 500*

Os espectros de absorção podem ser espectros relativos, cujo meio de referência pode ser outro cristal ou espectros absolutos, cujo meio de absorção é o ar, como foi utilizado em nosso caso.

Capítulo 5

Resultados Experimentais

5.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram feitas no Instituto de Geociências e no Laboratório de Cristalografia da USP, para as duas amostras, respectivamente. Esta análise é realizada para verificar a estrutura cristalina de nosso material.

O padrão de difração é único para cada tipo de cristal, e é possível também descobrir a composição de materiais através da difração de raios-X. Na *figura 5.1* apresentamos o difratograma das duas amostras e o padrão de difração para o grossular, assim comparando os planos de reflexão de ambas medidas verifica-se que as principais fases do difratograma correspondem efetivamente às fases do grossular, que cristaliza no sistema cúbico. Quer dizer, que as duas amostras (GV e GVI) possuem a mesma estrutura cristalina.

Os picos que não correspondem ao grossular, foram identificadas como os picos de difração da calcita e o quartzo. Que significa, que as amostras utilizadas contêm uma pequena quantidade destes materiais que não interferem nas medidas efetuadas no presente trabalho.

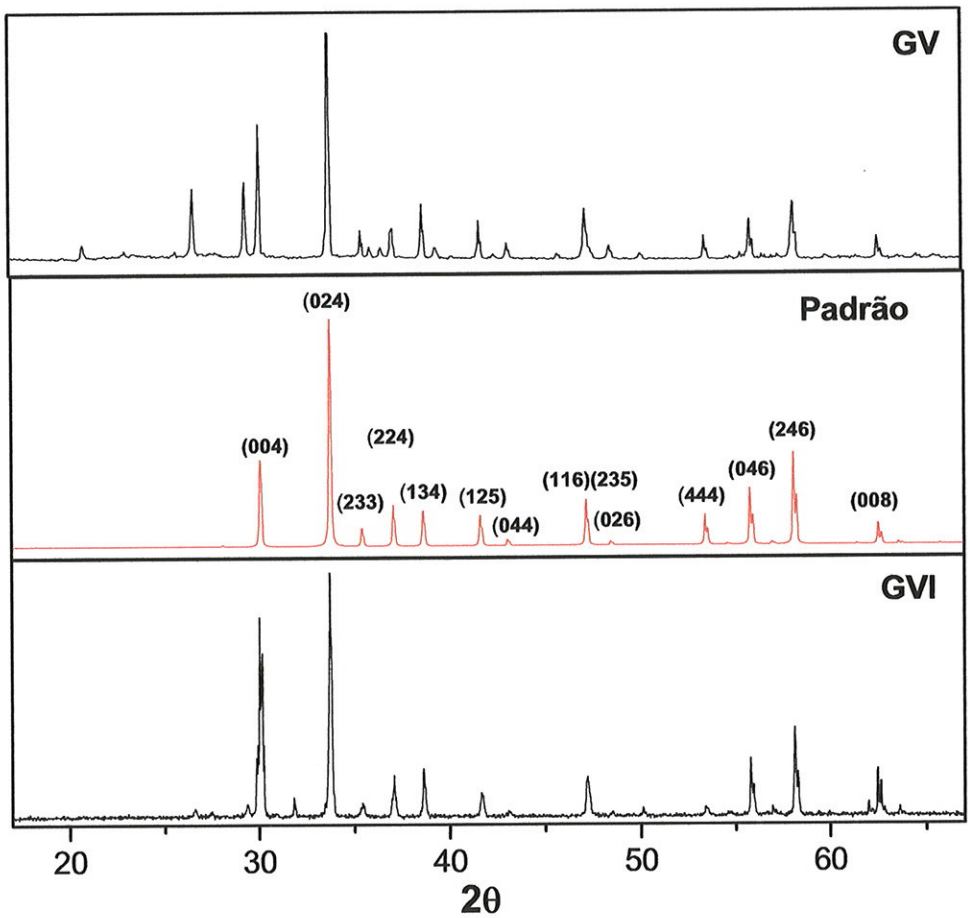

Figura 5.1: *Difração de Raios X para as duas amostras. Na figura apresenta-se também o difratograma padrão.*

5.2 Fluorescência de raios X

O fato de trabalhar com amostras naturais, envolve a necessidade de analisar o cristal composicionalmente, posto que ele possui uma grande quantidade de impurezas na sua composição. A análise de impurezas foi realizado no CQMA-IPEN para as duas amostras de grossular (*figura 5.2*), com a técnica de fluorescência de raios X.

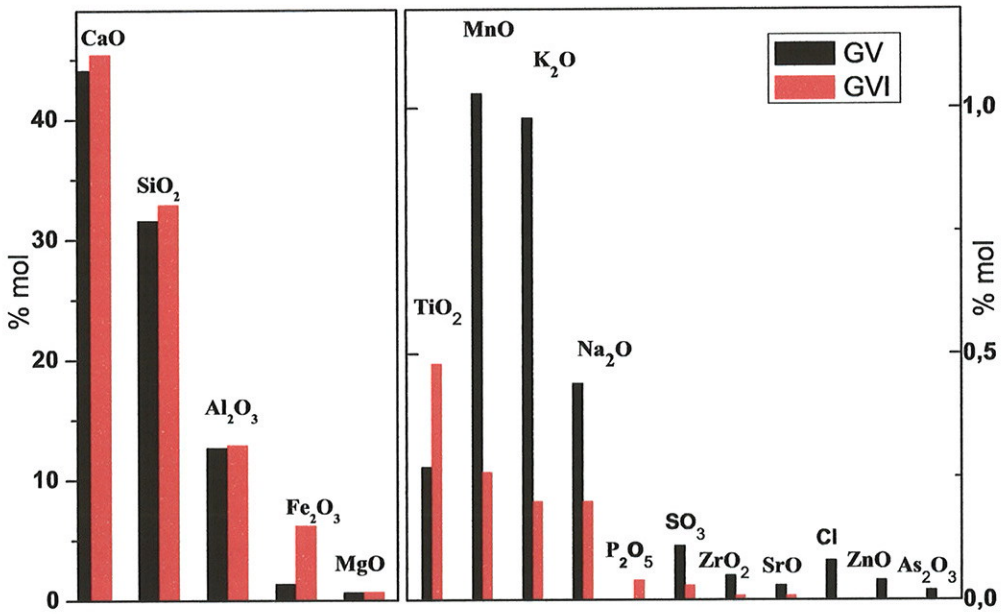

Figura 5.2: *Fluorescência de Raios X para o grossular GV e GVI*

Efetivamente, os resultados mostraram que as duas amostras de grossular diferem no teor de impurezas nelas contidas, sendo o Fe e o Mn uma das mais importantes, por serem responsáveis pela cor do grossular. Posteriormente medidas de Termoluminescência (TL), Absorção Ótica (AO) e Ressonância Parmagnética Eletrônica (EPR) vão mostrar a importância dessas impurezas.

5.3 Termoluminescência

5.3.1 Amostras naturais

A amostra natural, enquanto no sub-solo, deve ter sofrido irradiação de radiação natural. Este efeito é mostrado na *figura 5.3*, onde observamos a curva de emissão termoluminescente para as duas amostras de grossular natural. Todas as medidas foram realizadas na leitora

Daybreak 1100 com filtros, usando uma taxa de aquecimento de 4°C/s e fazendo uma repetição de quatro leituras por amostra.

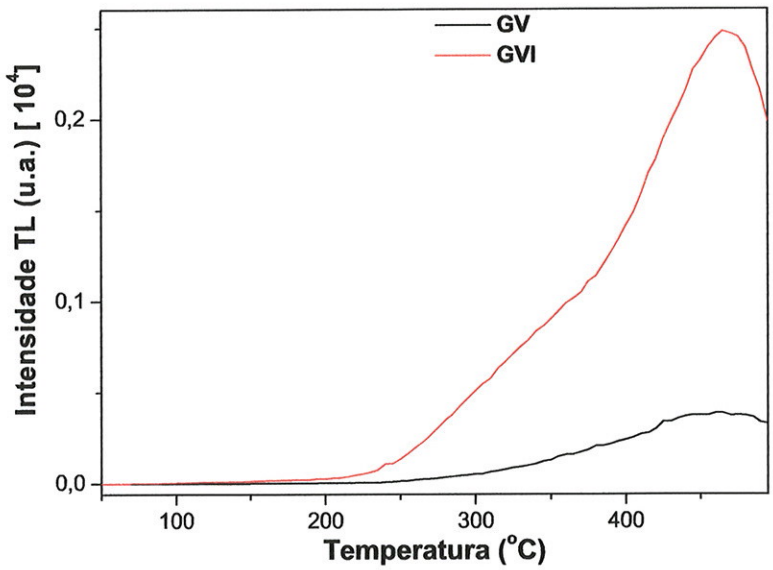

Figura 5.3: *Curva de emissão termoluminescente das amostras naturais, grossular V (GV) e grossular VI (GVI).*

Observa-se que ambas as amostras naturais apresentam um pico em altas temperaturas, em aproximadamente 470°C e, que a intensidade do pico da amostra GVI é muito maior do que na amostra GV. Além disso, um pico de menor intensidade em aproximadamente 350°C é observado na amostra GVI.

5.3.2 Efeito dos tratamentos térmicos e doses de irradiação

Para entender o efeito da irradiação gama no grossular é recomendável, primeiramente, submeter as amostras a recozimento em uma dada temperatura (TT), para assim, eliminar os sinais referidos à irradiação natural e observar somente a curva TL obtida pelas diferentes doses de irradiação controlada de raios gama.

É sabido, que os picos em baixas temperaturas decaem rapidamente com o tempo, e para detectá-los foram feitas irradiações com baixas doses gama do ordem de Gy e uma leitura imediata. A *figura 5.4* mostra a curva de emissão de GVI, previamente tratado em 600^oC por uma hora e então, irradiado com raios gama de 0,5Gy a 3Gy. Com isso, observa-se um pico em aproximadamente 90^oC.

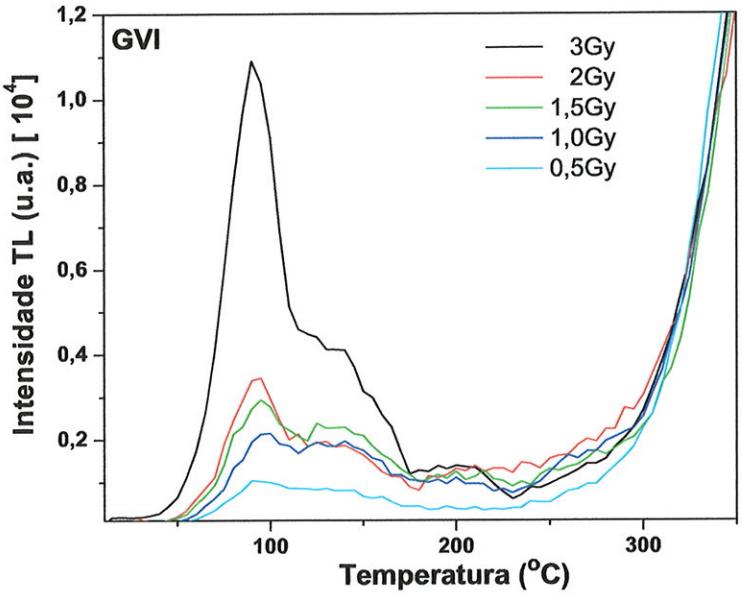

Figura 5.4: *Curvas TL da amostra GVI para doses baixas até 3Gy. Para estas doses o pico em 200 °C é também observado. A amostra foi previamente recozida em 600°C por 1 hora.*

As *figuras 5.5 e 5.6* apresentam, por outro lado, amostras de GV e GVI, tratadas em $600^oC/1$h e irradiadas com doses na região de kGy. Ambas as curvas indicam que o pico TL de 90^oC já decaiu, mas, no GVI foram detectados picos em 145, 200, 250, 335 e 445^oC. Na amostra GV, aparecem os picos TL em aproximadamente 145, 265 e 335^oC. O comportamento dos principais picos TL com as diferentes doses de irradiação é apresentado nas *figuras 5.7 e 5.8.*

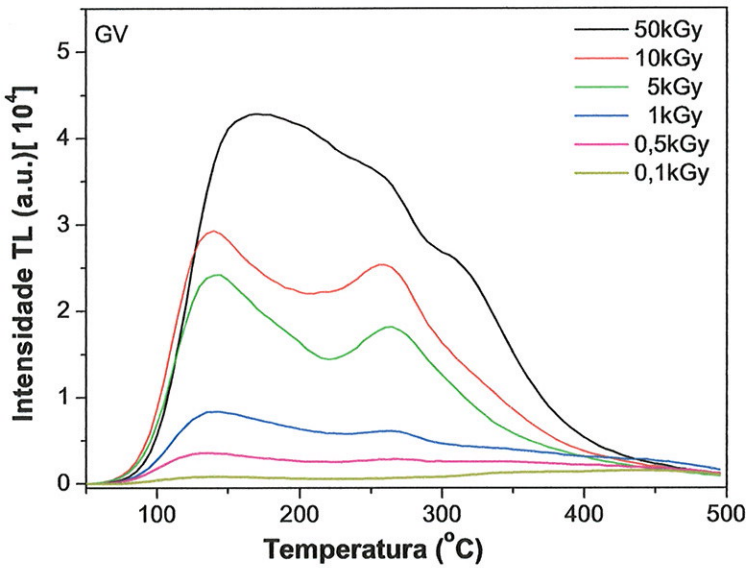

Figura 5.5: *Curva termoluminescente para a amostra GV com TT de 600°C e diferentes doses de radiação gama.*

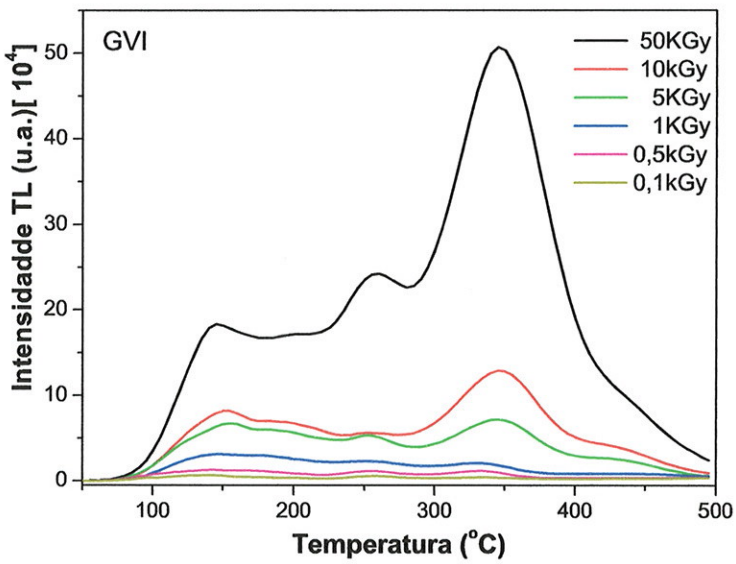

Figura 5.6: *Curva termoluminescente para a amostra GVI com TT de 600°C e diferentes doses de radiação gama.*

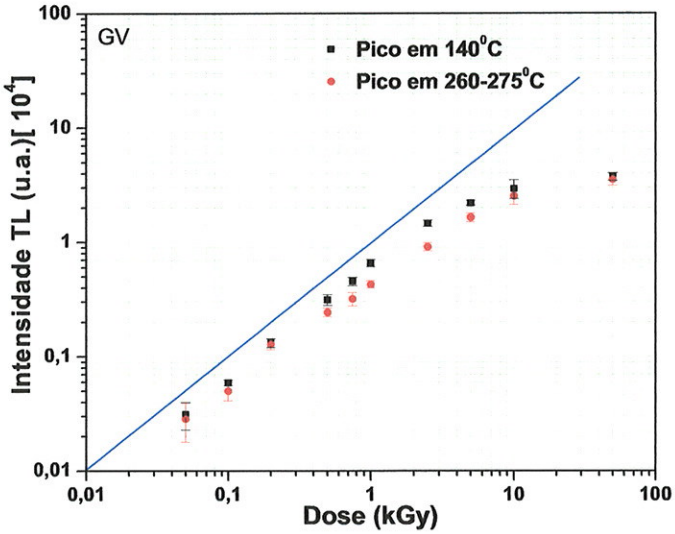

Figura 5.7: *Comportamento dos picos TL com as diferentes doses de radiação gama para GV. Observe-se a linearidade do pico em 140°C até aproximadamente 1kGy.*

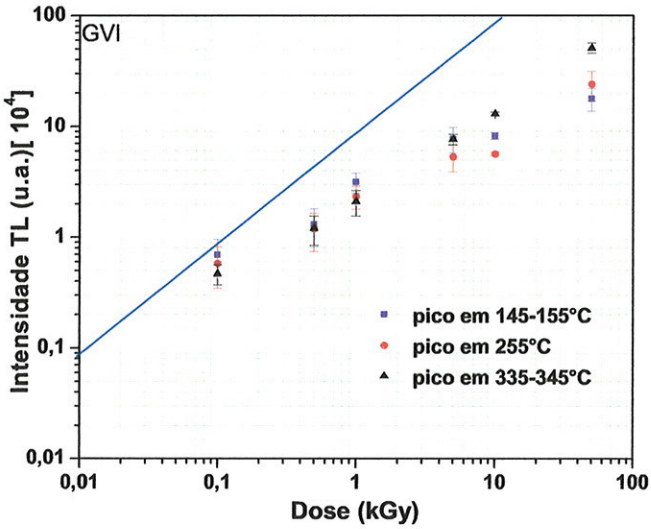

Figura 5.8: *Comportamento dos picos TL de GVI com as diferentes doses de radiação gama.*

As figuras mostram que para doses chamadas de menores, tais como 1kGy, o comportamento da curva TL é similar para ambas. Enquanto que para dose maiores, o grossular GVI muda seu comportamento chegando a ser contrário do que na amostra GV, assim, o pico de maior temperatura da segunda amostra aumenta mais rapidamente que os picos de baixa temperatura (*figuras 5.5 e 5.6*). Além disso, o crescimento dos picos é linear e posteriormente sublinear com a dose para quase todos os picos, sendo somente o pico de 140^oC linear até quase 1kGy na amostra GV.

Como veremos mais adiante, tratamentos térmicos em temperaturas de 600 a 900^oC (talvez até 1000^oC) introduzem na amostra GV, alteração na sensibilidade TL, essa alteração é crescente com a temperatura. Por isso, os grossulares GV e GVI foram recozidos a 900^oC durante uma hora, e esfriados rápidamente. Posteriormente irradiados com doses até 50kGy. As *figuras 5.9 e 5.10* apresentam as curvas de termoluminescência das duas amostras.

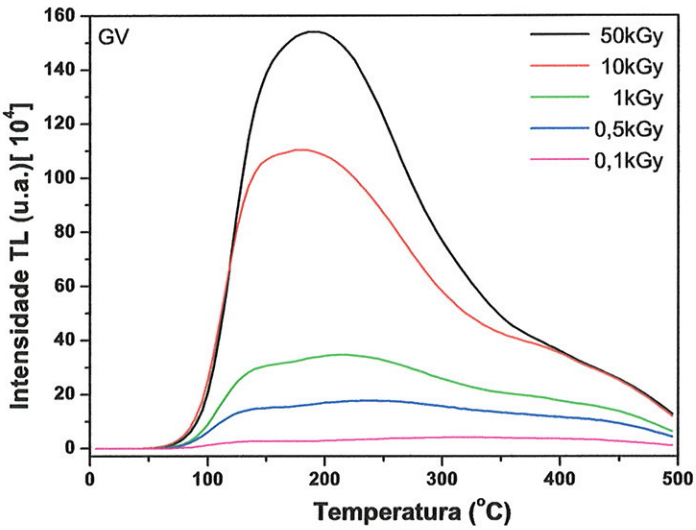

Figura 5.9: *Curva de emissão TL para a amostra GV com TT* 900^oC *mais dose de radiação gama.*

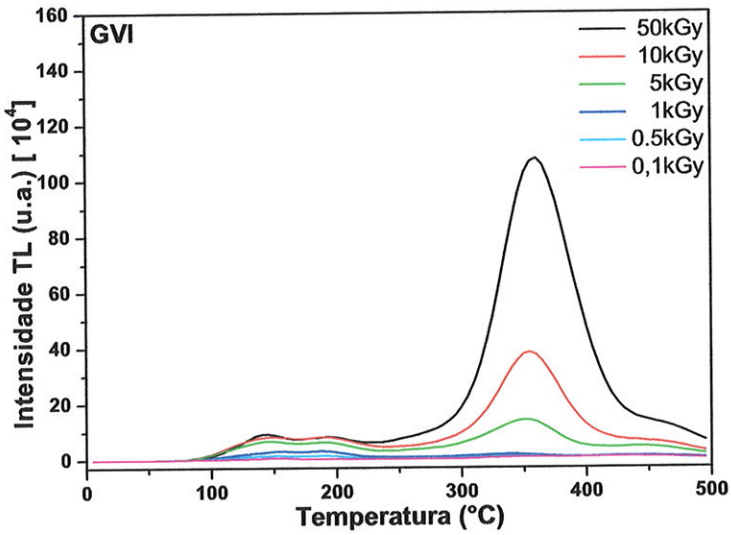

Figura 5.10: *Curva de emissão TL para GVI com TT 900°C mais diferentes doses de radiação gama.*

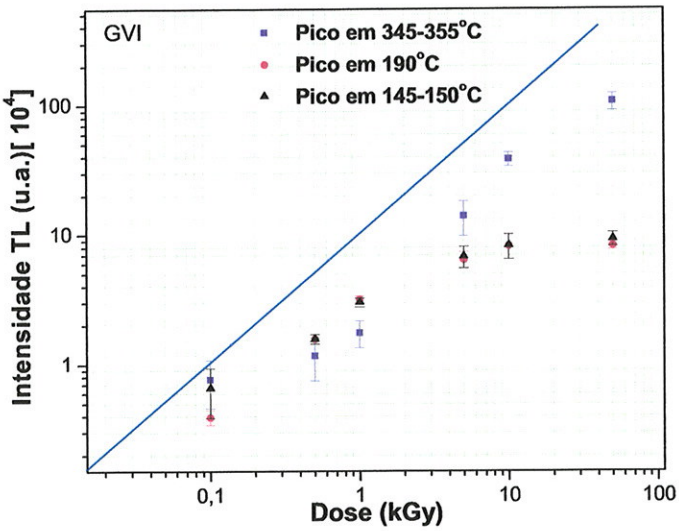

Figura 5.11: *Crescimento dos picos TL da amostra GVI com TT 900°C mais diferentes doses de radiação gama.*

O comportamento das curvas termoluminescentes com os dois tratamentos térmicos (600^oC e 900^oC) varia nas duas amostras. Assim, em GV observa-se um pico só, como resultado da superposição dos picos menores já mencionados. Em GVI se observa os mesmos picos encontrados na *figura 5.6*, mas, as intensidades dos dois primeiros picos crescem sublinearmente até aproximadamente 5KGy, a partir do qual para doses maiores se saturam. O crescimento rápido do pico em 350^oC, na amostra GVI que se torna cada vez mais proeminente é melhor observado na *figura 5.11*, que indica o comportamento dos picos TL com a dose gama (TT 900^oC).

Quanto ao efeito de tratamentos térmicos entre 500^oC e 900^oC, os resultados aparecem na *figura 5.12*, para GV e na *figura 5.13* para GVI.

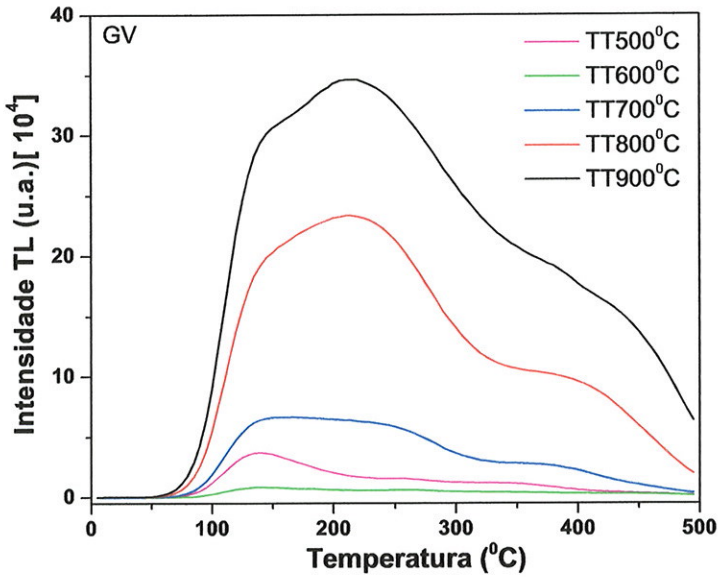

Figura 5.12: *Efeito do tratamento térmico (TT) na amostra GV com irradiação de 1kGy.*

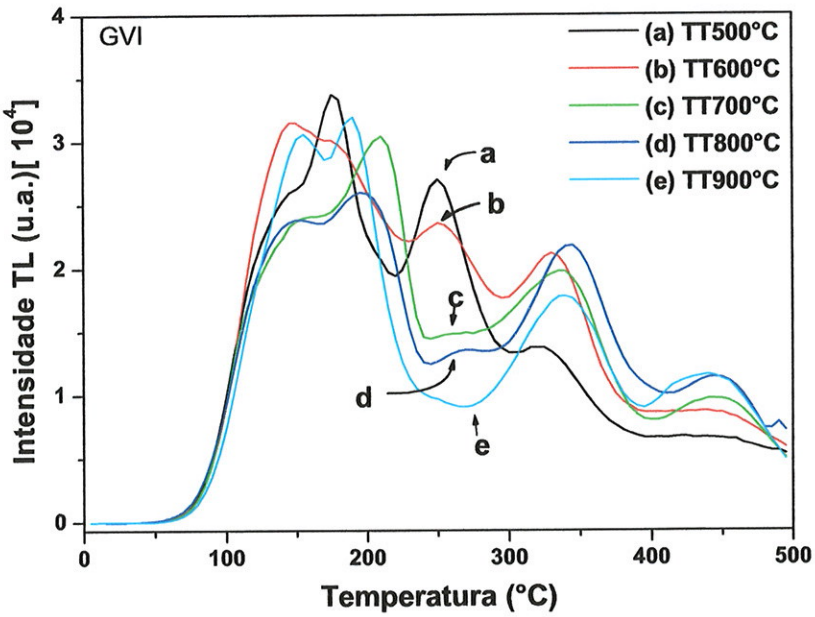

Figura 5.13: *Efeito do tratamento térmico (TT) na amostra GVI com irradiação de 1kGy)*

Observamos nas figuras acima que, o efeito do tratamento térmico em GV é completamente diferente do que em GVI. Enquanto em GV a intensidade dos picos TL aumentam a medida que aumenta o TT, em GVI mostra-se somente um deslocamento na posição dos picos, sem variação da intensidade, porém, o pico em 255^oC apresenta uma diminuição na intensidade e o pico em 445^oC aumenta lentamente com o TT. O efeito é melhor observado nas *figuras 5.14 e 5.15*, onde se apresenta o crescimento e variação dos picos com o TT.

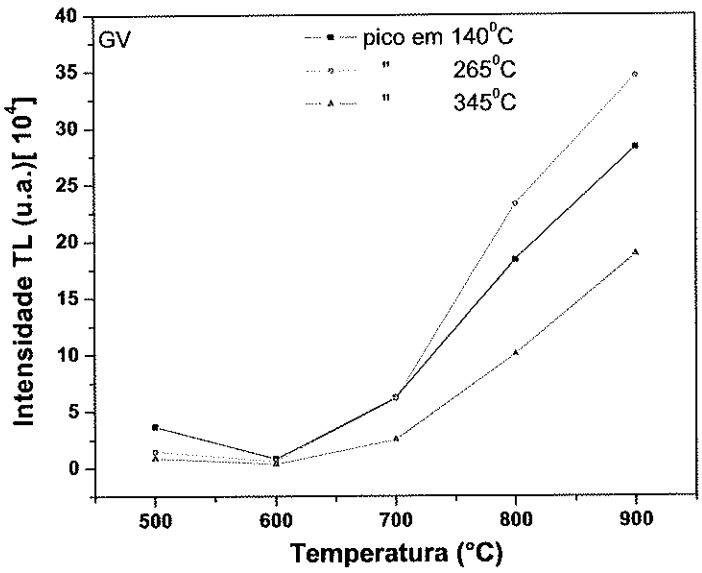

Figura 5.14: *Comportamento dos picos TL com os diferentes TT para GV.*

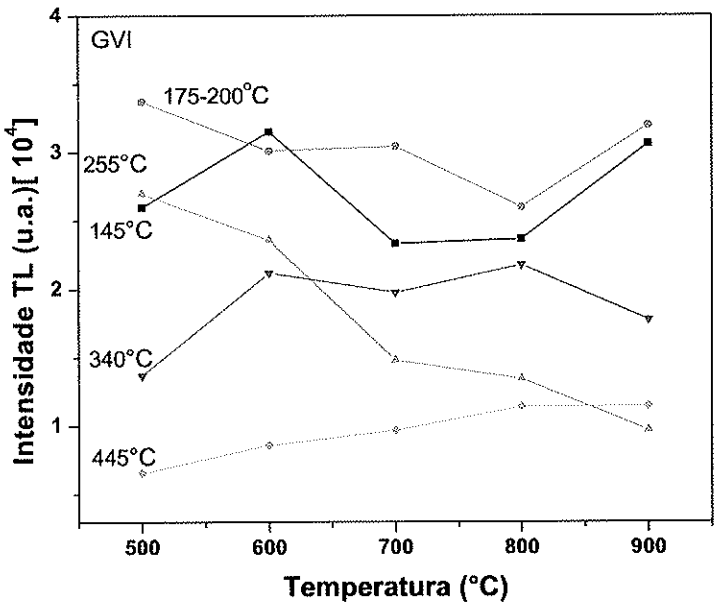

Figura 5.15: *Comportamento dos picos TL com os diferentes TT para GVI.*

5.3.3 Espectro de emissão termoluminescente

Como já foi mencionado na seção 3.2.1, a luz TL é emitida quando os elétrons em determinadas armadilhas são promovidos à BC e, em seguida se recombinam com buracos nos centros de recombinação. Em muitos cristais, há um só tipo de centro de recombinação, mas, há casos em que há dois ou mais. Para obter o espectro de emissão foram utilizadas amostras com TT em 600°C durante uma hora mais uma irradiação de 10kGy. A medida do espectro TL foi feita numa leitora montada no laboratório e, a intensidade registrada é muito fraca em geral. Foram feitas medições das curvas TL para diferentes comprimentos de onda (monocromáticas), observando-se que a intensidade dos picos TL é maior na região de 575-585nm na amostra GV e 575-600nm na amostra GVI. Porém, apresentando estes resultados numa curva da intensidade TL em relação a cada comprimento de onda utilizado obtemos as *figuras 5.16 e 5.17*.

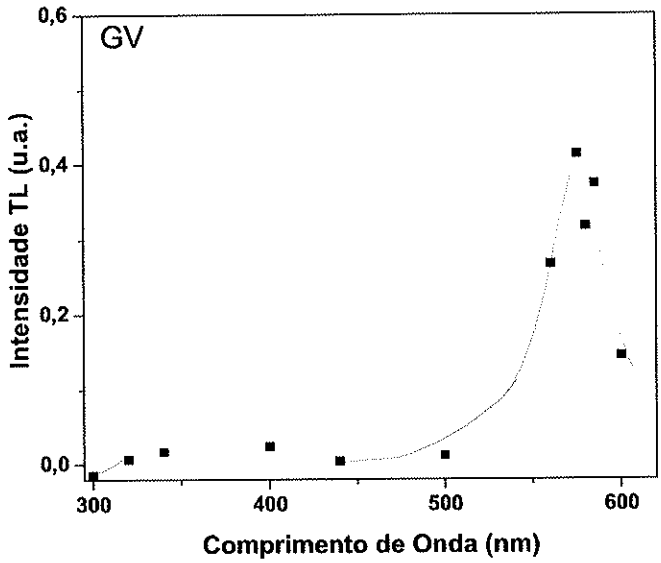

Figura 5.16: *Espectro de emissão termoluminescente para a amostra GV, obtido apartir de medidas monocromáticas*

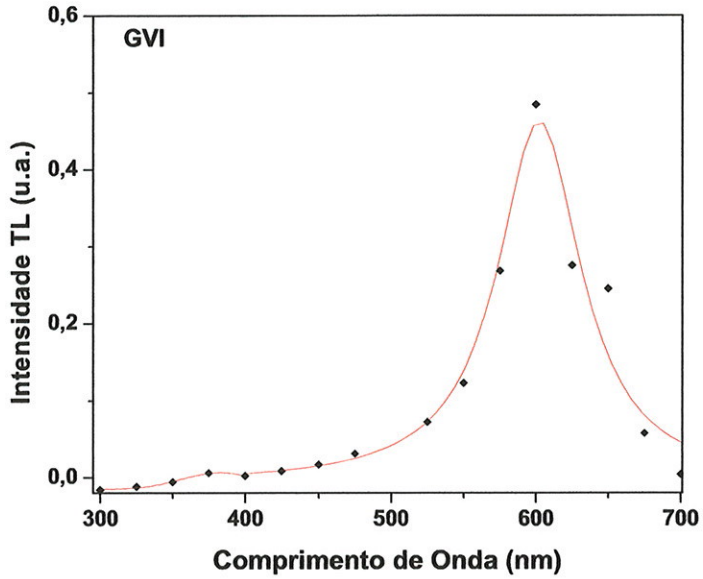

Figura 5.17: *Espectro de emissão termoluminescente para a amostra GVI, obtido apartir de medidas monocromáticas.*

Observamos nessas figuras, que na realidade em ambas as amostras existem duas bandas, uma banda pequena em aproximadamente 380nm e, a outra em 580nm que é bem mais intensa do que a primeira. Isto indica que no grossular existem dois centros de recombinação que permitem a emissão da luz TL nessas duas regiões, 380 e 580nm.

5.3.4 Decaimento isócrono

Uma curva TL é formada por diversos picos, como foi visto anteriormente. Freqüentemente, alguns ou todos os picos, ou devido à grande largura, ou ao número relativamente elevado de picos, aparecem superpostos. Em muitos casos, pode ser notada a presença dos picos, mas, há casos em que a superposição produz um só pico extremamente largo.

Sejam T_1, T_2, etc., as temperaturas do primeiro, segundo, etc.,picos, faz-se um aquecimento isotérmico em T_1 por 5 a 10 minutos; isto elimina o pico 1. Os sucessivos aquecimentos isotérmicos em T_2, T_3, etc., vão destacando os picos, como se vê nos resultados das

medidas de curvas de emissão, apresentados nas *figuras 5.18 e 5.19*. Assim, uma forma de visualizar quantos picos formam a curva TL obtida é o decaimento isócrono, que consiste na limpeza progressiva dos picos, submetendo a amostra a diferentes temperaturas por um mesmo intervalo de tempo, neste caso 7 min. Em particular, de cada pico TL, p. ex. de 270^oC na GV e de 270^oC e 340^oC na GVI, é possível obter a variação da intensidade TL desses picos e representá-la como mostrado nas *figuras 5.20 e 5.21*.

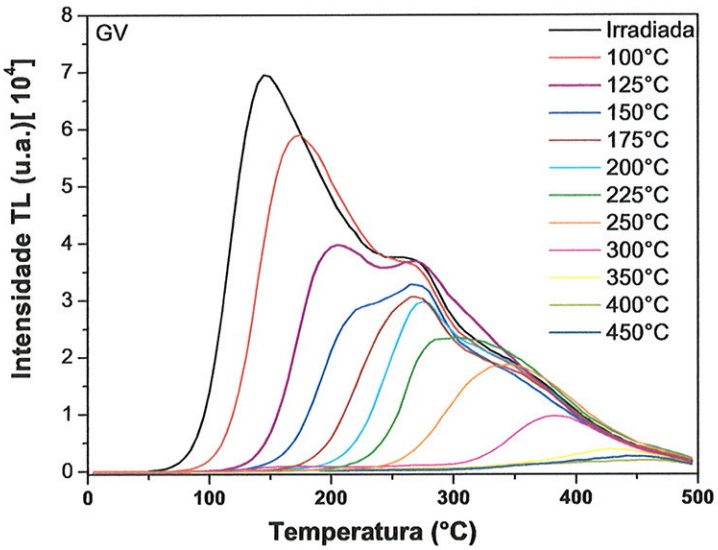

Figura 5.18: *Decaimento isócrono da curva TL da amostra GV.*

Das *figuras 5.20 e 5.21*, temos que o pico em 270°C decai lentamente até aproximadamente 200°C, a partir do qual decai repentinamente desaparecendo em 300°C. Por outro lado, o pico em 265°C em GVI decai mais rapidamente desaparecendo na mesma temperatura (300°C).

As *figuras 5.18 e 5.19* mostraram que as curvas TL estão formadas por cinco picos em aproximadamente 145, 175, 200, 270 e 340 $°C$ na GV e seis picos na amostra GVI.

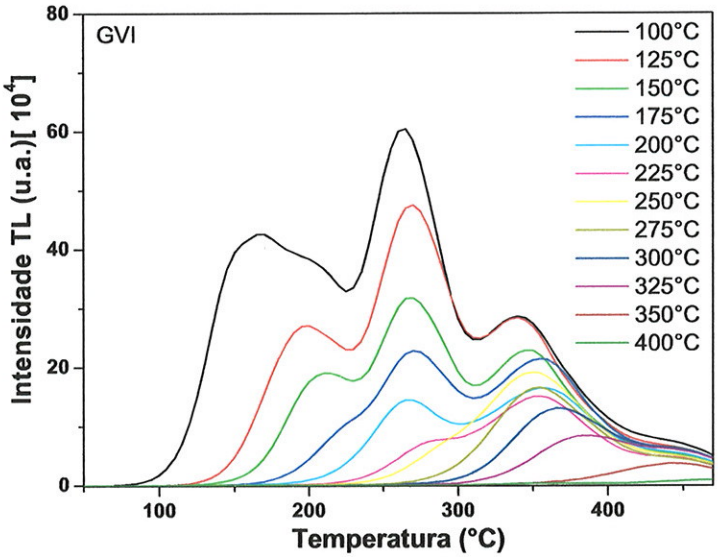

Figura 5.19: *Decaimento isócrono da curva TL da amostra GVI.*

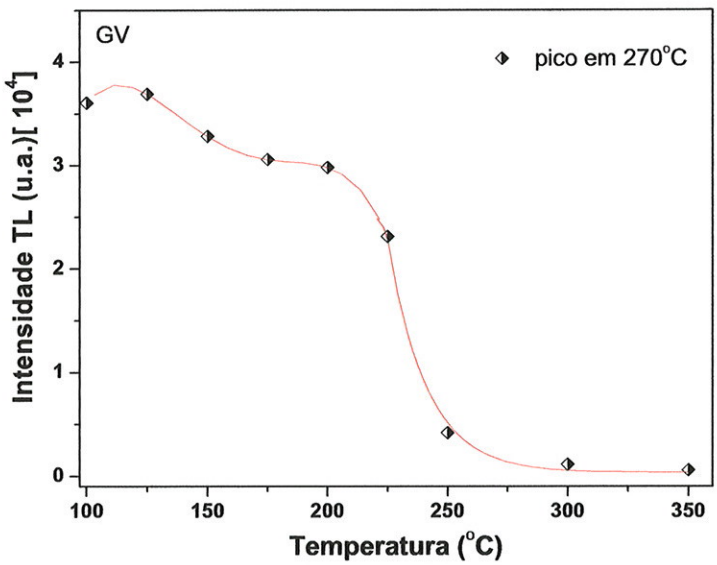

Figura 5.20: *Decaimento isócrono do pico TL em 270°C da amostra GV.*

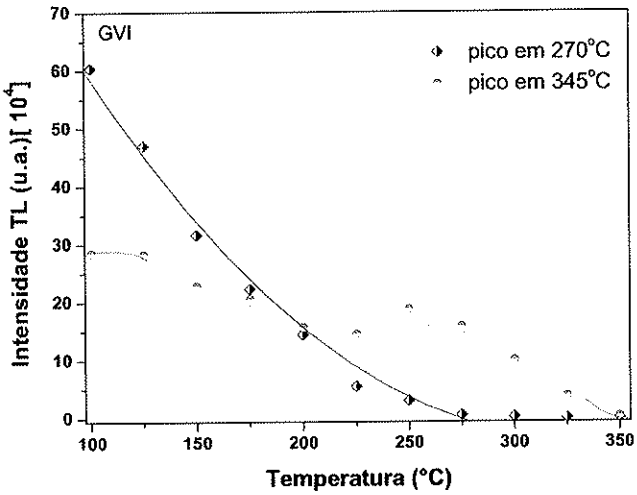

Figura 5.21: *Decaimento isócrono de alguns picos TL da amostra GVI.*

5.3.5 Cálculo da energia de ativação E e o fator de freqüência s

As características mais importantes das curvas TL são a energia de ativação (a profundidade na qual se encontra cada armadilha) e o parâmetro s (fator de freqüência).

Utilizando o método de E x Tstop [47] e amostras irradiadas com 500Gy de radiação gama, calculamos o valor das energias de ativação da maioria dos picos TL do grossular GV e GVI. Na *figura 5.22* e *tabela 5.1* apresentam-se os valores da energia para cada amostra. Na *figura 5.10* vimos que o pico em 340^oC se encontra praticamente isolado para um TT de 900^oC, portanto, para calcular a energia de ativação desse pico utilizamos o método de "forma do pico", que é aplicável para picos isolados. Assim, a *figura 5.23* mostra o pico isolado e os principais parâmetros utilizados.

O cálculo do fator de freqüência foi feito utilizando a *equação 3.18.* A *tabela 5.1*, apresenta os valores das energias (E) e s para todos os picos, obtidos usando o método de E x Tstop para a maioria deles e o método de forma do pico para o pico em 340^oC para GVI.

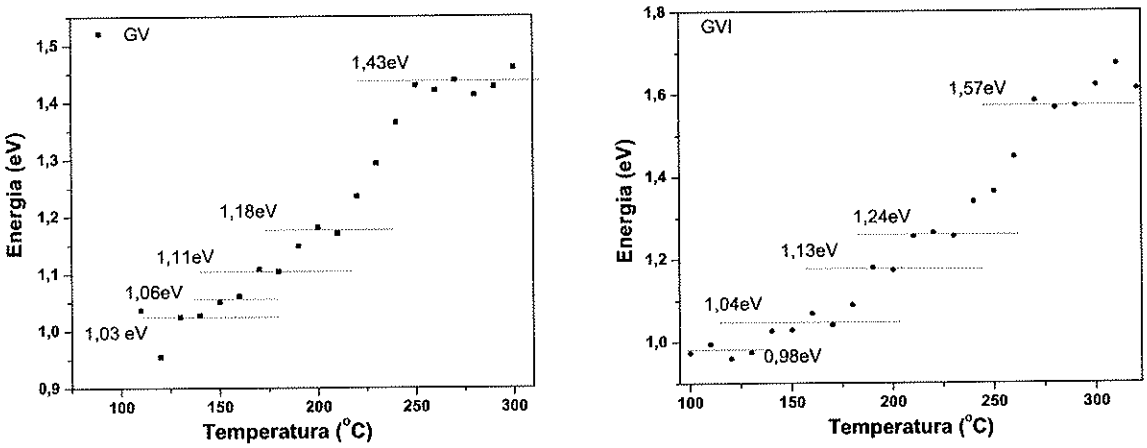

Figura 5.22: *Energias de ativação dos picos TL para as duas amostras, GV e GVI.*

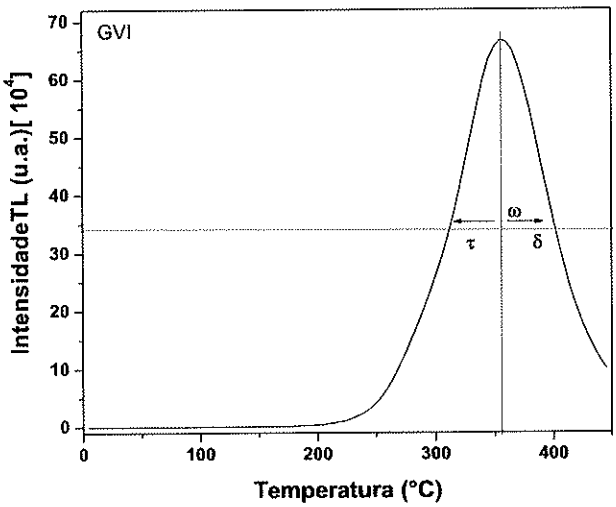

Figura 5.23: *Pre-aquecimento durante 10 segundos para isolar o pico em 340 °C da amostra GVI. A energia de ativação foi calculada utilizando a equação (2.16).*

Da *tabela 5.1*, observamos que a curva TL da amostra GV até 350°C possui cinco picos superpostos, e que GVI possui na realidade seis picos TL, os quais encontram-se em 120, 145, 175, 200 e 270 *°C* na amostra GV e em 120, 140, 200, 230, 270 e 345 *°C* em GVI. As energias dos picos de alta temperatura não foram obtidas com estes métodos, posto que

Tabela 5.1: *Energia de ativação e fator de freqüência para GV e GVI*

T_{pico} (GV) (^oC)	E (eV)	s ($s^{-1}10^{12}$)	T_{pico} (GVI) (^oC)	E (eV)	s ($s^{-1}10^{12}$)
110- 120	$1,018 \pm 0,002$	$3,280 \pm 0,005$	**100-120**	$0,976 \pm 0,009$	$0,863 \pm 0,008$
145-160	$1,056 \pm 0,005$	$9,260 \pm 0,007$	**140-160**	$1,042 \pm 0,014$	$0,627 \pm 0,008$
175-185	$1,106 \pm 0,002$	$4,490 \pm 0,007$	**190-200**	$1,135 \pm 0,045$	$0,497 \pm 0,020$
200-210	$1,178 \pm 0,005$	$0,449 \pm 0,001$	**220-230**	$1,238 \pm 0,032$	$0,948 \pm 0,002$
260-280	$1,425 \pm 0,007$	$0,730 \pm 0,001$	**270-280**	$1,574 \pm 0,007$	$87,80 \pm 0,376$
			340-350	1,69	14,50

nestas temperaturas o efeito da panela é maior.

5.3.6 Deconvolução das curvas de emissão TL (GCD)

A técnica de deconvolução das curvas TL (e outras) foi desenvolvida para analisar a composição das curvas de termoluminescência quanto a seus picos individuais em 1980.

Na análise de uma curva de emissão TL, Kitis et.al. [48] propuseram funções GCD para a cinética de primeira, segunda e ordem geral. No caso da primeira ordem, a função é:

$$I(t) = I_m exp\left[1 + \frac{E}{kT}\frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} x exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T - T_m}{T_m}\right)(1 - \triangle) - \triangle_m)\right] \tag{5.1}$$

no de segunda ordem,

$$I(t) = 4I_m exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T - T_m}{T_m}\right) x \left[\frac{T^2}{T_m^2}(1 - \triangle) exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T - T_m}{T_m}\right) + 1 + \triangle_m\right]^{-2} \tag{5.2}$$

com $\triangle = 2kT/E$, $\triangle_m = 2kT_m/E$ e, onde T_m é a temperatura do pico e I_m a intensidade máxima do pico.

Estas funções foram consideradas as melhores dentro de 13 funções propostas até então, sendo mais precisas que outras aproximações estudadas anteriormente.

Utilizando estas aproximações e os valores de T, E e s obtidos anteriormente, as curvas TL do grossular foram deconvoluídas, obtendo-se uma boa correlação entre a análise teórica

e experimental (*figuras 5.24 e 5.25*). A cinética utilizada foi de primeira ordem para o primeiro pico e de segunda ordem para os picos restantes. Os valores da energia de ativação permaneceram iguais, tendo variação somente em T_m e s. Assim, utilizando os valores de T_m corrigidos pela GCD, os valores de $s(GCD)$ foram calculados.

Os parâmetros usados nas funções de deconvolução são comparados com os valores de E, s e Tm obtidos experimentalmente nas *tabelas 5.2 e 5.3.*

Tabela 5.2: *Temperatura e fator de freqüência para GV*

$T_m(exp)$ (°C)	$T_m(GCD)$ (°C)	$T_m(GCD)$ (K)	**Desvio** %	$s(exp)$ ($s^{-1}10^{12}$)	$s(GCD)$ ($s^{-1}10^{12}$)
120	120	393	0,0	$3,280 \pm 0,005$	$3,280 \pm 0,005$
150	145	418	1,2	$0,926 \pm 0,007$	$1,340 \pm 0,007$
180180	453	0,0	$0,449 \pm 0,007$	$0,449 \pm 0,007$	
200	215	488	-0,6	$0,730 \pm 0,001$	$0,283 \pm 0,014$
270	264	537	1,1	$3,350 \pm 0,025$	$4,810 \pm 0,025$
	320	593	-		45,2

Tabela 5.3: *Temperatura e fator de freqüência para GVI*

$T_m(exp)$ (°C)	$T_m(GCD)$ (°C)	$T_m(GCD)$ (K)	**Desvio** %	$s(exp)$ ($s^{-1}10^{12}$)	$s(GCD)$ ($s^{-1}10^{12}$)
120	110	383	2,5	$0,863 \pm 0,008$	$1,920 \pm 0,018$
150	139	412	2,6	$0,627 \pm 0,008$	$1,410 \pm 0,019$
190	179	452	2,3	$0,497 \pm 0,019$	$1,040 \pm 0,041$
220	220	493	0,0	$0,9480 \pm 0,024$	$0,948 \pm 0,024$
270	260	533	1,8	$87,80 \pm 0,375$	$171,00 \pm 0,731$
340	330	603	1,6	$14,50$	$25,3$

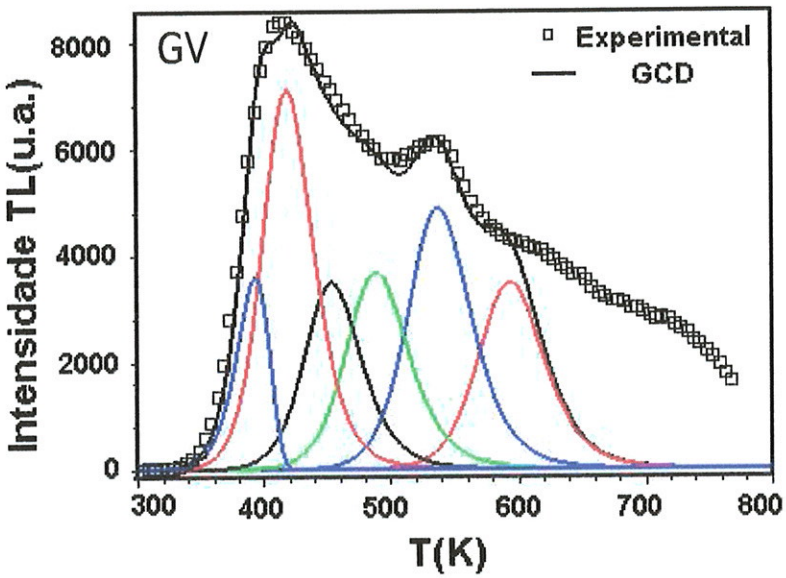

Figura 5.24: *Deconvolução da curva TL da amostra GV. O último pico foi adicionado, considerando os valores de E e s obtidos da amostra GVI.*

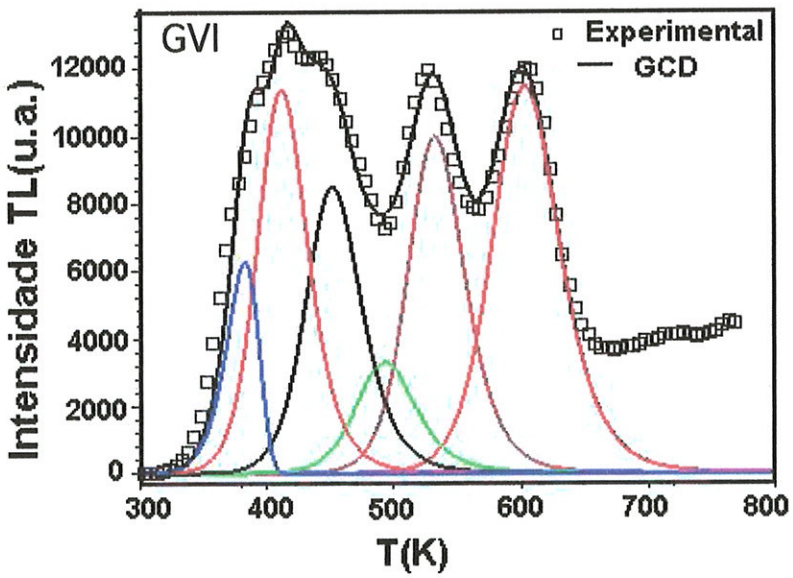

Figura 5.25: *Deconvolução da curva TL de GVI. Observamos que a curva termoluminescente de GVI está formada por seis picos.*

5.3.7 Decaimento dos picos TL com a irradiação UV

As amostras de grossular, com TT de 600°C por 1 hora, foram irradiadas com 5kGy de radiação gama e, posteriormente, submetidas a diferentes tempos de irradiação UV utilizando uma lâmpada de Mercúrio de 30W de potência. Nas *figuras 5.26 e 5.27* observa-se o efeito da irradiação UV nos picos TL das duas amostras.

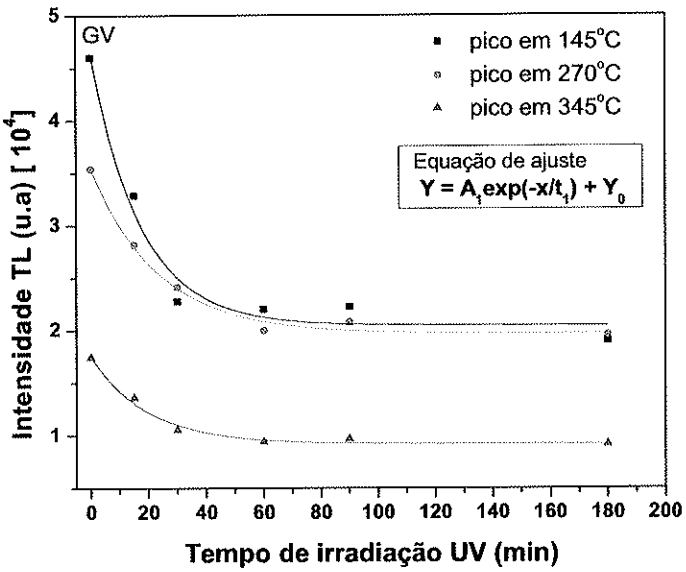

Figura 5.26: *Decaimento do sinal TL com a irradiação UV para a amostra de grossular GV e a equação de ajuste exponencial, onde A_1, t_1 e Y_o são constantes. Y_o representa a TL residual.*

Observamos que os picos TL decaem rápidamente com a irradiação UV, mostrando em GVI um pequeno aumento na intensidade para 90 min de irradiação, fato este que pode ser considerado uma TL fototransferida.

A luz UV incidindo sobre uma amostra tratada em 600^oC, é capaz de induzir TL. O fóton UV não tem energia que, transferida a um elétron da banda de valência, possa promovê-lo à banda de condução. Goeppert-Mayer [?] mostrou que, há probabilidade de

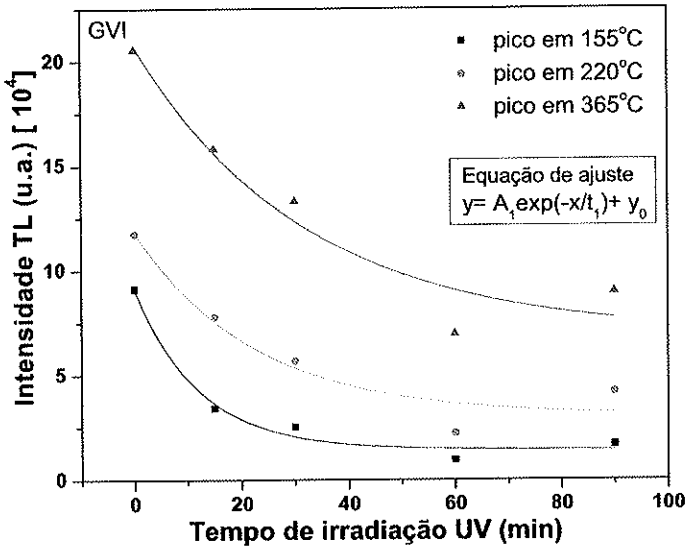

Figura 5.27: *Decaimento do sinal TL com a irradiação UV para o grossular GVI e a equação de ajuste, onde Y_o é a TL residual.*

o elétron absorver dois fótons possibilitando o mecanismo de indução TL.

Outro efeito da luz UV, chamado fototransferência, consiste em transferir parte dos elétrons de uma armadilha para outra. É fácil de observar a fototransferência, esvaziando picos TL de baixas temperaturas e mantendo os de temperatura mais alta com elétrons. Ao incidir a luz UV, os picos de baixa temperatura são agora populados.

Como podemos observar nas *figuras 5.26 e 5.27* a equação que se ajusta ao comportamento dos picos é do tipo decaimento exponencial, onde os parâmetros A_1, t_1 e Y_0 são constantes, especificamente Y_0 representa a intensidade da emissão termoluminescente residual após o decaimento devido a irradiação UV. Podemos observar, também, que o pico de baixa temperatura decai mais rápido, porém deixa mais resíduo do que os outros picos em GV, tendo comportamento contrário em GVI.

Assim, obtivemos os valores da intensidade TL residual para os picos das duas amostras, GV e GVI (*tabelas 5.4 e 5.5*).

Tabela 5.4: *Parâmetros de ajuste das curvas de decaimento UV para GV*

T_m °C	$A_1(10^3)$	t_1	$Y_0(10^3)$
145	$25,8 \pm 2,4$	$17,3 \pm 3,9$	$20,4 \pm 1,3$
270	$15,8 \pm 0,8$	$23,2 \pm 2,9$	$19,7 \pm 0,5$
335	$8,3 \pm 0,5$	$19.7 \pm 3,2$	$9,2 \pm 0,3$

Tabela 5.5: *Parâmetros de ajuste das curvas de decaimento UV para GVI*

T_m °C	$A_1(10^3)$	t_1	$Y_0(10^3)$
155	$76,7 \pm 6,6$	$12,1 \pm 2,8$	$14,1 \pm 3,9$
220	$88,3 \pm 16,5$	$22,4 \pm 10,6$	$30,5 \pm 12,7$
365	$138,9 \pm 29,0$	$32,3 \pm 17,8$	$68,8 \pm 27,8$

5.4 Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica

5.4.1 Amostras naturais

As medidas do espectro EPR foram feitas para as amostras naturais, utilizando uma potência de 25mW e um tempo de varredura de 168s. A *figura 5.28(a)* mostra o espectro EPR das duas amostras naturais GV e GVI, no intervalo de 1000 Gauss a 6000 Gauss. Há sinais fracos na região de 1000 a 2000 Gauss e, para ver seus detalhes, na *figura 5.28(b) e (b')* os sinais de g=4,3 e g=6,0 em ambas as amostras foram mostrados em escalas apropriadas. Esses sinais são devidos a Fe^{3+} e são encontrados em outros cristais de silicatos. Um sinal bem intenso é observado em torno de g=2,004, em ambas as amostras, se bem que, como se vê na *figura 5.28(a)*, no GV ele é bem mais intenso do que no GVI. Este sinal em g=2,004 é devido a interação spin-spin do Fe^{3+} e Mn^{2+}.

A variação da intensidade EPR com a potência é mostrada na *figura 5.29*. Para GV a intensidade do sinal em g=4,3 aumenta até alcançar um máximo em aproximadamente 20mW, diminuindo posteriormente, enquanto em GVI a intensidade máxima do sinal é

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
INSTITUTO DE FÍSICA

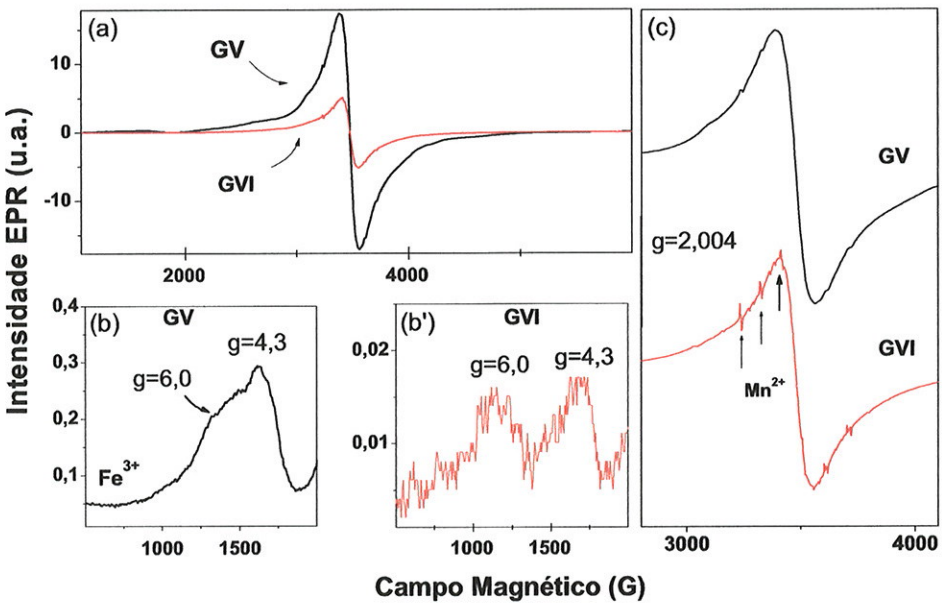

Figura 5.28: *Espectro EPR das amostras naturais. O sinal em g=2,004 estende-se de 3000 a 4000 Gauss. Na amostra GVI os sinais menores superpostos ao sinal maior foram identificados como de Mn^{2+} e, os sinais menores em g=4,3 e 6,0 são devidos a Fe^{3+}.*

observada em 100mW. Para o sinal maior (g=2,004) a máxima intensidade é alcançada em 100mW na amostra GV, sendo provavelmente igual para GVI. Portanto, para as medidas subseqüentes, foi usada uma potência da microonda de 25mW para as duas amostras, posto que nesta potência os sinais ainda não se encontram saturados.

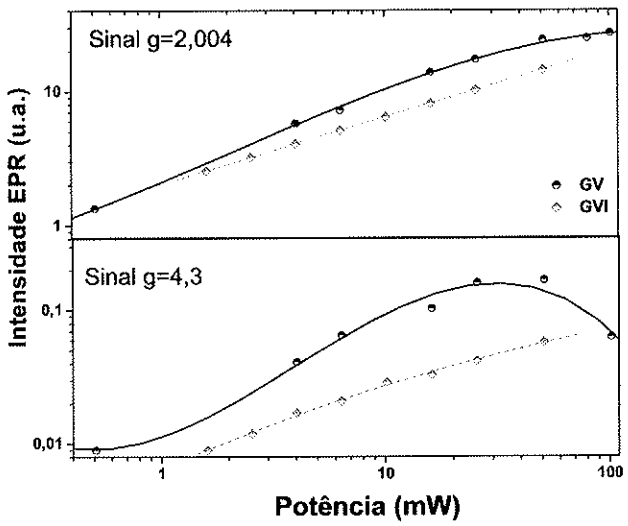

Figura 5.29: *Dependência dos sinais EPR com a potência da microonda para as duas amostras.*

5.4.2 Irradiação gama

As amostras naturais foram submetidas a TT durante 1 hora (600^oC) e posteriormente irradiadas com diferentes doses gama. O efeito da dose nos sinais com g=4,3 e 6,0 é mostrado na *figura 5.30*. Pode-se observar melhor o comportamento dos sinais com a doses de radiação na *figura 5.31*. Para o sinal em g=4,3, a *figura 5.31* apresenta um pequeno decaimento da intensidade EPR com a irradiação gama.

Nas *figuras 5.32 e 5.33* são apresentadas as quatro medições realizadas do sinal em g=2,004 para GV e, as duas medidas para GVI. Observamos que, o comportamento do sinal é repetitivo em quase todas as medidas, mostrando assim, que a intensidade EPR dos sinais permanecem praticamente constantes com a dose gama nas duas amostras. Devido à largura deste sinal, não foi possível analisar o comportamento dos sinais pequenos de Mn^{2+} que se encontram superpostos ao sinal em g=2,004 (*figura 5.28(c)*).

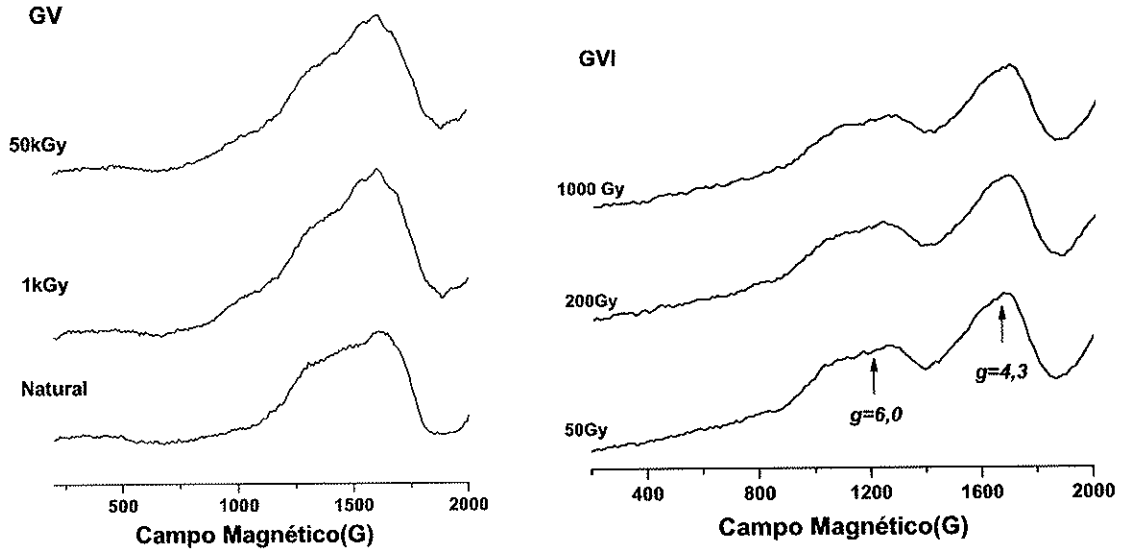

Figura 5.30: *Sinal em g=4,3 e g=6,0 com diferentes doses de radiação para ambas as amostras.*

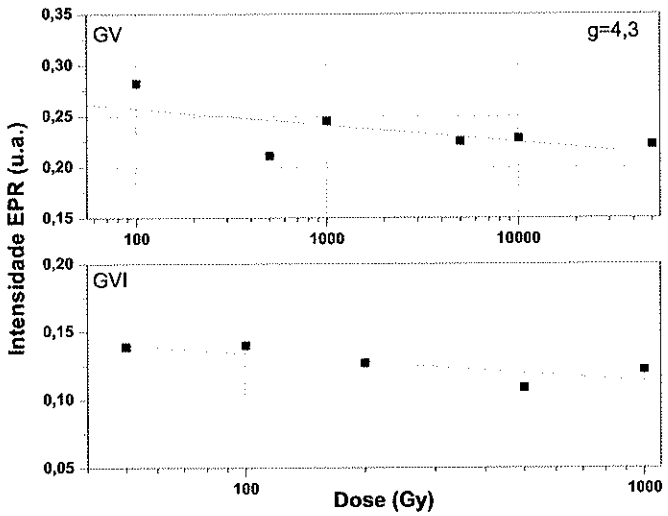

Figura 5.31: *Comportamento do sinal em g=4,3 (Fe^{3+}) com a irradiação gama. As amostras foram irradiadas com doses de 50Gy a 50kGy para GV e, de 50Gy a 1kGy para GVI.*

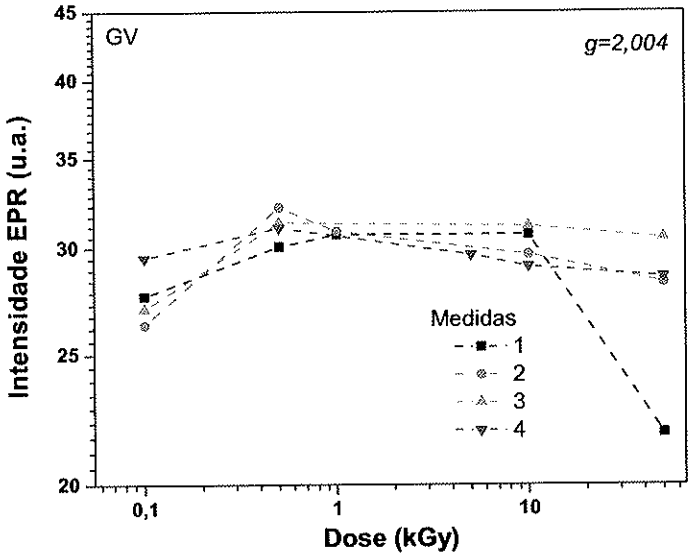

Figura 5.32: *Comportamento do sinal em g=2,004 com a dose de radiação. São apresentadas as quatro medidas realizadas para a amostra GV.*

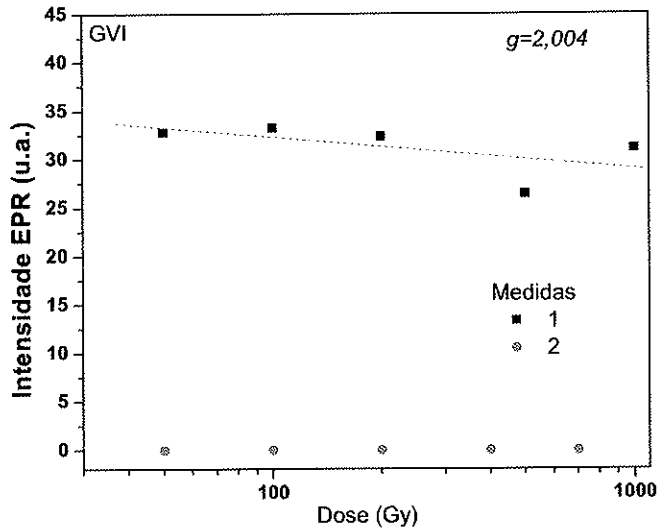

Figura 5.33: *Comportamento do sinal em g=2,004 com a dose de radiação. São apresentadas as duas medidas para a amostra GVI, realizadas em equipamentos diferentes.*

Foram feitas também, medidas a baixa temperatura, as quais apresentaram os mesmos sinais observados à temperatura ambiente, mostrando somente uma diminuição na intensidade além do deslocamento do valor g que já era esperado, visto que o Fe apresenta caráter ferromagnético para temperaturas baixas.

5.4.3 Recozimento em 900°C

Ambas as amostras de grossular foram submetidas a TT em 900°C durante 1 hora e posterior leitura do espectro EPR. A *figura 5.34* mostra uma comparação entre o sinal EPR natural e o sinal com TT 900°C para a amostra GV.

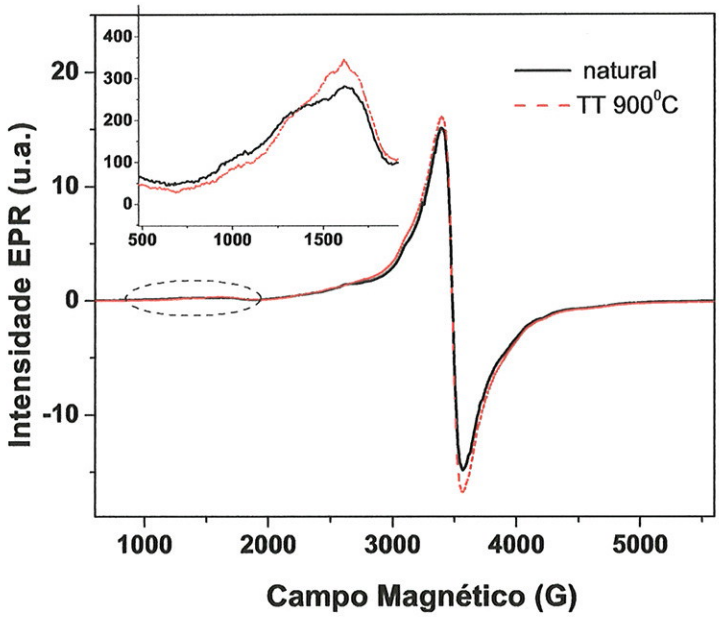

Figura 5.34: *Espectro EPR da amostra GV com tratamento térmico em 900°C durante 1 hora.*

Podemos observar que o TT em 900°C produz um incremento da intensidade EPR dos sinais em g=2,004 e g=4,3 que correspondem ao íon Fe^{3+}, esse mesmo comportamento foi apresentado pela amostra GVI. Portanto, podemos dizer que o recozimento resulta numa mudança de Fe^{2+} para Fe^{3+}, por oxidação, fato que posteriormente será corroborado com os resultados de absorção ótica.

5.4.4 Decaimento isócrono

As amostras GV e GVI foram irradiadas com 5kGy e posteriormente recozidas durante 7 min, em diferentes temperaturas. Na *figura 5.35*, observamos que o sinal em g=2,004 apresenta uma pequena diminuição da intensidade na amostra GV, enquanto que, em GVI permanece praticamente constante. Para o sinal em g=4,3, se observa que a intensidade EPR não muda com a temperatura do recozimento após irradiação (*figura 5.36*).

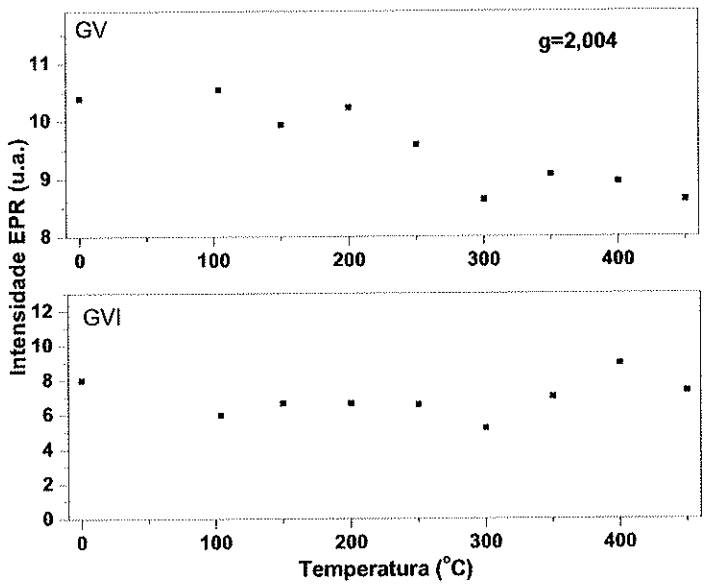

Figura 5.35: *Decaimento isócrono do sinal em g=2,004 para as duas amostras.*

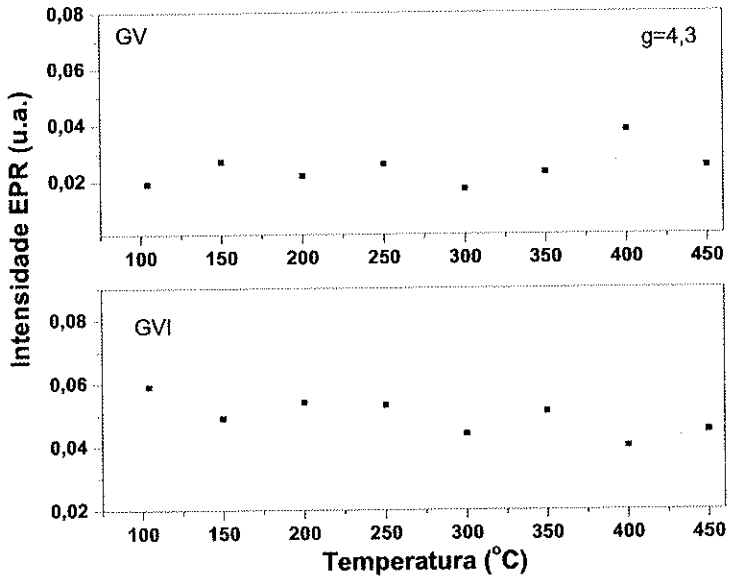

Figura 5.36: *Decaimento isócrono do sinal em g=4,3 para as duas amostras*

5.5 Medidas de Absorção Ótica

5.5.1 Amostras naturais

As medidas de absorção ótica foram feitas para duas lâminas bem polidas de cada amostra GV e GVI. Nas *figuras 5.37 e 5.38* apresentamos o espectro de absorção para as duas amostras, especificando as principais bandas observadas.

As bandas foram numeradas para seu melhor reconhecimento, onde **a**, refere-se à amostra GV e **b** à GVI. Assim, no espectro de absorção observamos que o grossular apresenta bandas na parte visível (370, 409, 419, 432 e 505nm) e no infravermelho próximo (950, 1230, 1750, 2262 e 2780nm).

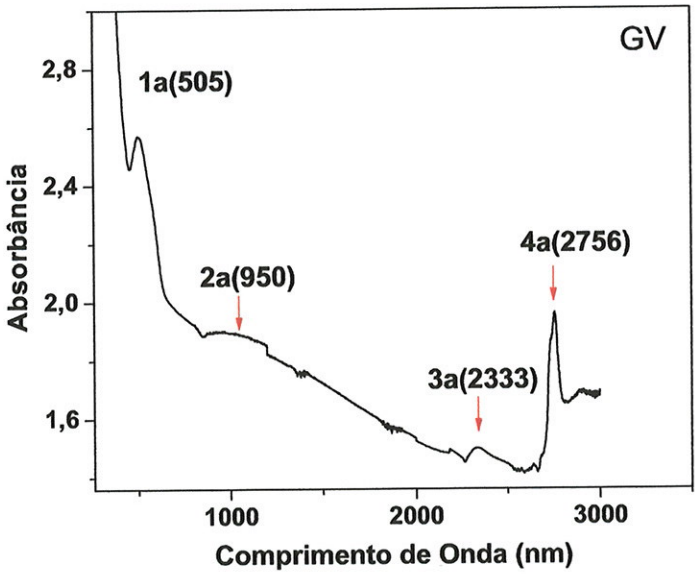

Figura 5.37: *Espectro de absorção para o grossular GV. Na região entre 350 e 450nm a intensidade das bandas é muito pequena.*

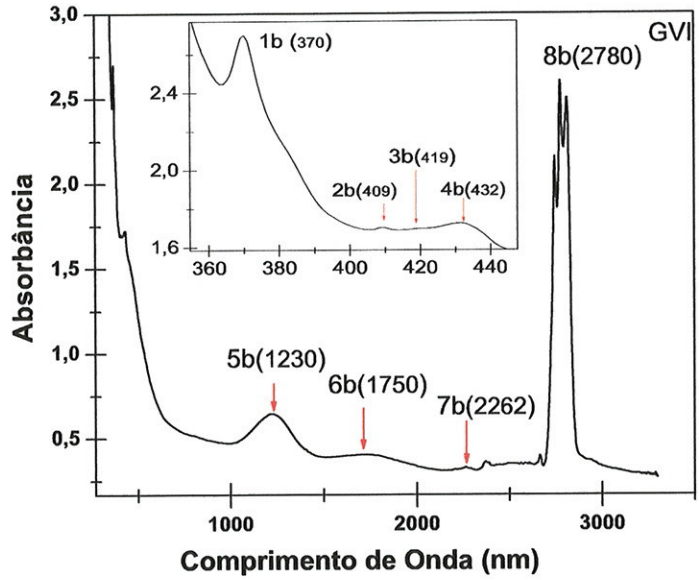

Figura 5.38: *Espectro de absorção para o grossular GVI.*

As bandas em torno de 500 e 370 nm são devidas a transições proibidas de ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, ${}^4E_g$ e ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(D)$, respectivamente. Estas identificações foram feitas por Manning [28], baseando-se na largura das bandas e a sua concordância com aquelas observadas em outros materiais que contêm Fe.

A banda em 500nm foi atribuída ao Fe^{3+} no sítio tetraédrico e as bandas de absorção em 370, 419 e 431nm em GVI ao Fe^{3+} na posição octaédrica. Estas bandas na região do visível são melhor observadas no grossular VI, porque no grossular V existe uma maior absorção na região do azul, perto do UV abaixo de 400nm, que não permite observar aquelas bandas adequadamente [30].

A intensidade da banda em 409nm foi relacionada com o íon Mn^{2+}, correlação esta confirmada por comparação com o espectro de espessartita. Esta banda é devida à transição ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$.

Slack G. et al [49] atribuíram as bandas no infravermelho próximo em 1230 e 1750nm ao Fe^{2+} na posição dodecaédrica e, posteriormente White e Moore [50] relacionaram estas bandas às transições permitidas ${}^5B_2$ e ${}^5B_3$, respectivamente. O grossular comumente apresenta substituições parciais de $(OH)_4^{-4}$ no lugar tetraédrico de $(SiO_4)^{-4}$. As bandas em 2640, 2660 e 2750nm são devidas ao radical OH. A intensidade destas bandas é maior na amostra GVI, que significa que provavelmente ela contêm maior quantidade de H_20 (na forma de radicais OH) que a amostra GV. Outras bandas no infravermelho são devidas às impurezas do carbonato [51].

O espectro de absorção mostra também uma banda muito larga, cuja cauda consegue espandir-se até a região do visível e infravermelho próximo, a qual não permite observar claramente as bandas anteriormente descritas. Esta banda é a conhecida banda de transferência de carga(UVCT), que em nosso caso corresponde à UVCT do íon Fe^{3+} que é quase três vezes mais intensa do que as bandas devidas às transições do campo cristalino.

5.5.2 Efeito da irradiação gama

As lâminas de grossular foram irradiadas com doses gama, de 50Gy até 5kGy. As *figuras 5.39 e 5.40* mostram o efeito da irradiação nas bandas de absorção das duas amostras. Observamos que para GV a banda em 505nm diminui em intensidade com o incremento da dose gama, porém a banda em 950nm aumenta com a doses até aproximadamente 500Gy diminuindo posteriormente. Na amostra GVI não foi observado efeito considerável no espectro de absorção, posto que a única banda que apresenta um pequeno crescimento com a dose é aquela que se encontra em 1750nm.

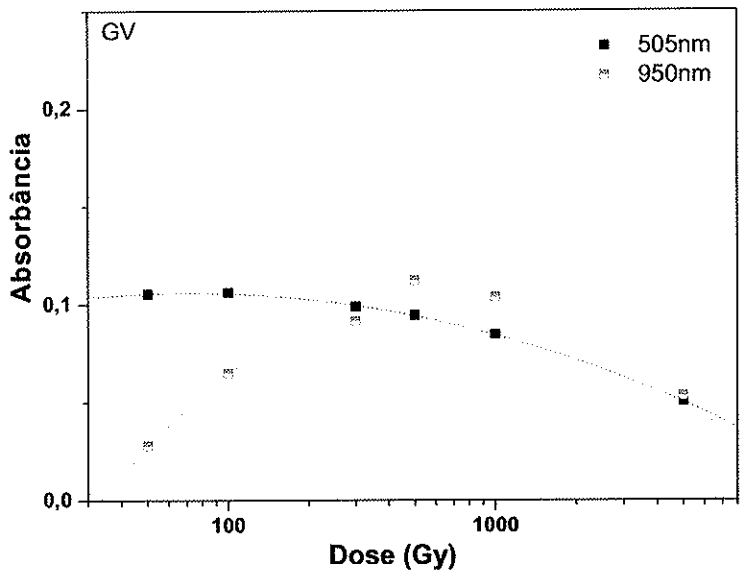

Figura 5.39: *Efeito da dose gama nas bandas de absorção para o grossular GV.*

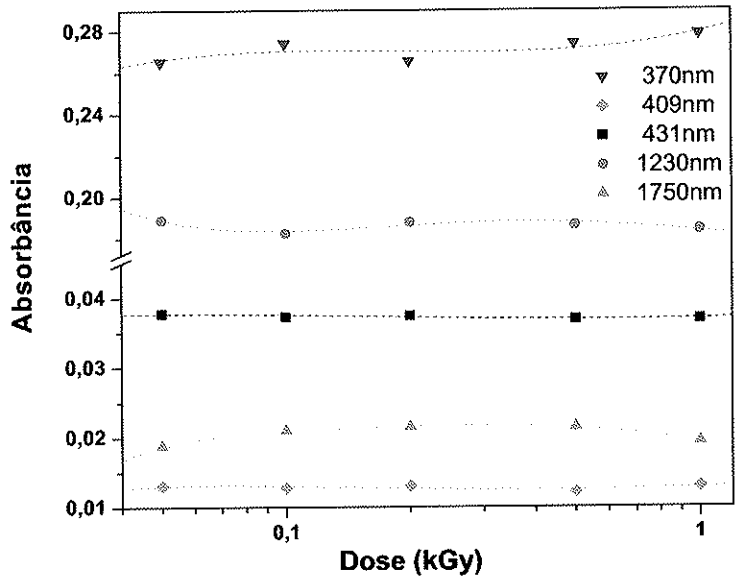

Figura 5.40: *Efeito da dose gama nas bandas de absorção da amostra GVI.*

5.5.3 Decaimento isócrono

Para observar o efeito dos tratamentos térmicos após irradiação, as amostras foram irradiadas com 5kGy e posteriormente submetidas a TT em diferentes temperaturas durante 7 min, cada.

Nas *figuras 5.41 e 5.42* observamos que o grossular GV não apresenta grandes mudanças na intensidade da banda de absorção, porém as bandas de GVI no infravermelho próximo em 1230 e 1750nm decaem em intensidade com a temperatura de recozimento. Estas duas bandas foram as reconhecidas como devido ao Fe^{2+}.

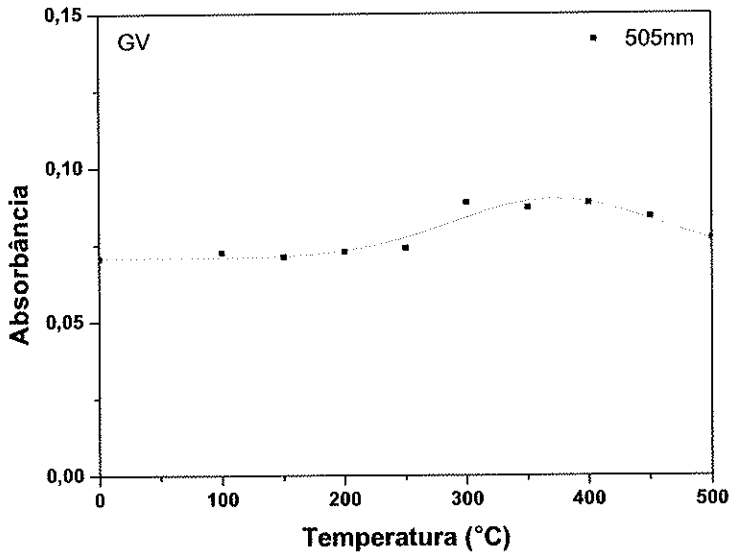

Figura 5.41: *Decaimento isócrono das bandas de absorção do grossular GV.*

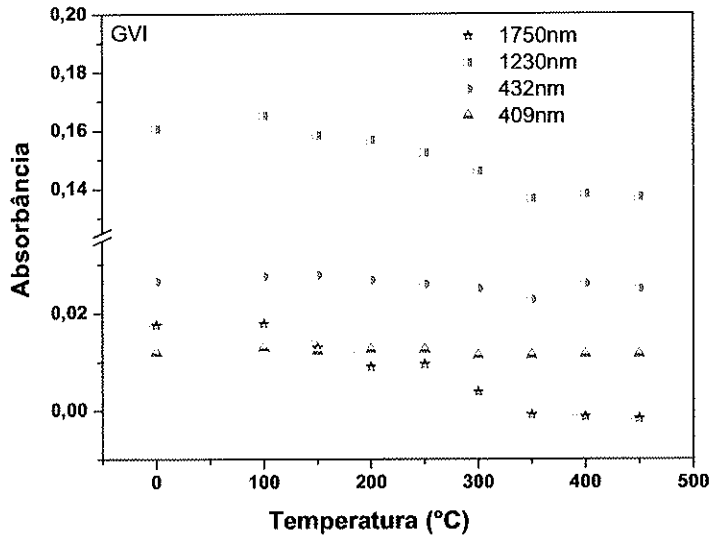

Figura 5.42: *Decaimento isócrono das bandas de absorção do grossular GVI. Observe-se o decaimento das bandas em 1230 e 1750nm.*

5.5.4 Recozimento em 900°C

As duas amostras de grossular, GV e GVI foram submetidas a tratamento térmico em 900°C durante uma hora. As *figuras 5.43 e 5.44* mostram o efeito do recozimento nas amostras naturais.

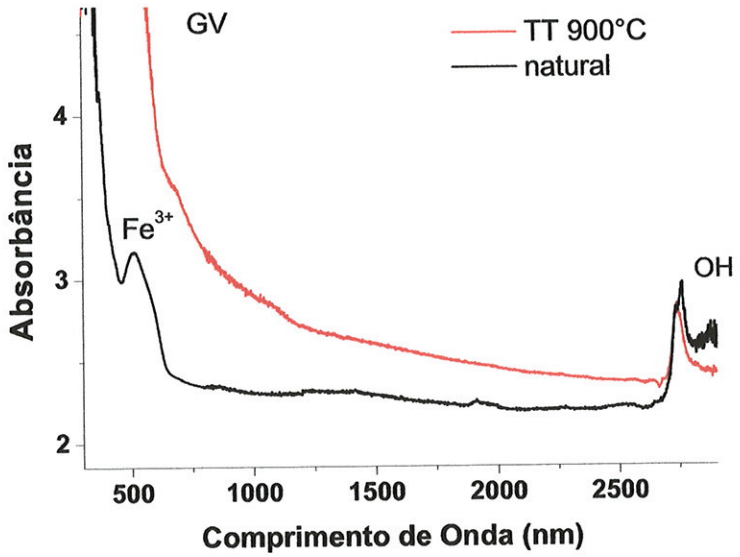

Figura 5.43: *Espectro de absorção da amostra GV com tratamento térmico de 900°C/1h.*

No grossular GVI, uma diminuição da intensidade das bandas relacionadas com o íon Fe^{2+} e um claro crescimento das bandas de Fe^{3+} é observado. Outro fato encontrado é que a pequena banda em aproximadamente 900nm que na amostra GVI natural aparecia somente como um ombro, aumenta com o TT em 900°C e, foi relacionada ao íon Fe^{3+}. Na amostra GV, observa-se claramente que o TT 900°C produz um aumento na intensidade da banda larga UVCT, que consegue cobrir as bandas menores no visível. Assim, sendo a banda UVCT devido a íons de Fe^{3+}, podemos afirmar, que o processo de oxidação de $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ acontece nas duas amostras, como foi visto também nas medidas de EPR.

Por outro lado a banda devido ao Mn^{2+} em GVI também sofre um aumento na intensidade, o que nos leva a afirmar os seguintes processos:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

$$Mn^{3+} + e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}$$

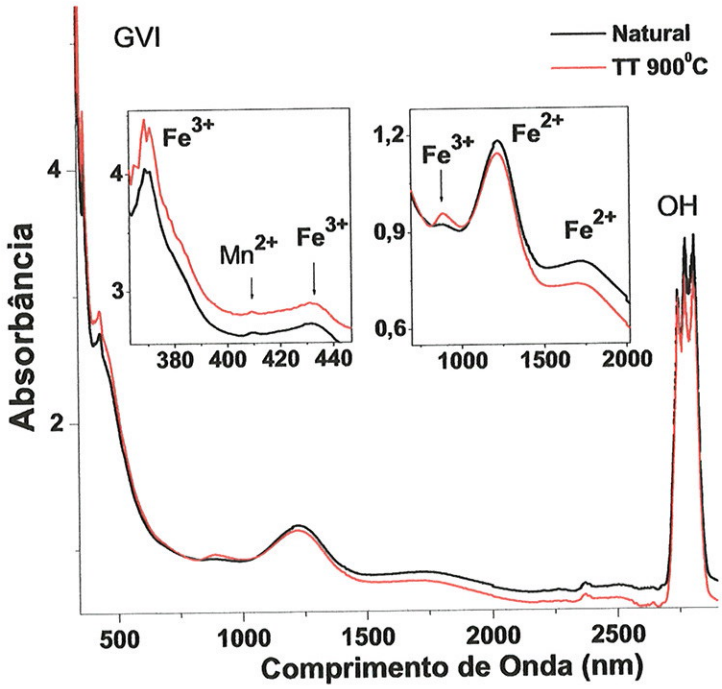

Figura 5.44: *Tratamento térmico de 900°C na amostra GVI. O crescimento da banda em 900 nm indica também o processo de oxidação.*

5.5.5 Cálculo do campo cristalino

Quando o comprimento de onda de uma luz monocromática atravessa um cristal, isto corresponde à diferença dos níveis de energia de um íon num cristal, ocorre absorção da energia da luz, resultando numa banda de absorção no espectro ótico do cristal. Estes níveis de energia são separações dos níveis dos íons pela influência de um campo cristalino.

O programa computacional para íons $3d^N$ foi desenvolvido por Y.Y.Yeung [52] para calcular os níveis de energia e vetores de estado para transições de íons metálicos com configuração $3d^N$ (N=1-9). Este programa envolve uma diagonalização completa dentro da configuração $3d^N$ da hamiltoniana do campo cristalino completa, que consiste da repulsão eletrostática (Parâmetros de Racah) entre os elétrons $3d$, interação spin-órbita e os parâmetros do campo cristalino (B_{kq}).

Os parâmetros de interação intereletrônica são obtidos na forma de parâmetros de Racah (B e C), os quais podem ser determinados do espectro de absorção, após designar as bandas de absorção a determinada transição entre os níveis devido a separação do termo do estado fundamental por um campo cristalino.

Os parâmetros de Racah foram obtidos do espectro de absorção considerando as transições $^4A_1$ e $^4E(D)$ e, mediante as seguintes relações

$$E(A_{1g}, E_g(G)) = 10B + 5C$$
$$E(E_g(D)) = 17B + 5C \tag{5.3}$$

Os parâmetros obtidos foram $B = 555$ e $C = 3522cm^{-1}$ e, utilizando o programa anteriormente descrito foram calculados os níveis de energia devido ao campo cristalino das bandas identificadas como devidas a Fe^{3+} no sítio tetraédrico e octaédrico. A *figura 5.45* mostra o diagrama de Tanabe e Sugano com as energias calculadas para o Fe^{3+}, onde podemos observar uma boa concordância para um valor $Dq = 1500cm^{-1}$ para o ambiente octaédrico e um valor de $Dq = 667cm^{-1}$ para o caso tetraédrico. Esta resultado demonstra

que efetivamente o íon Fe^{3+} pode substituir o Al e o Si na estrutura do cristal.

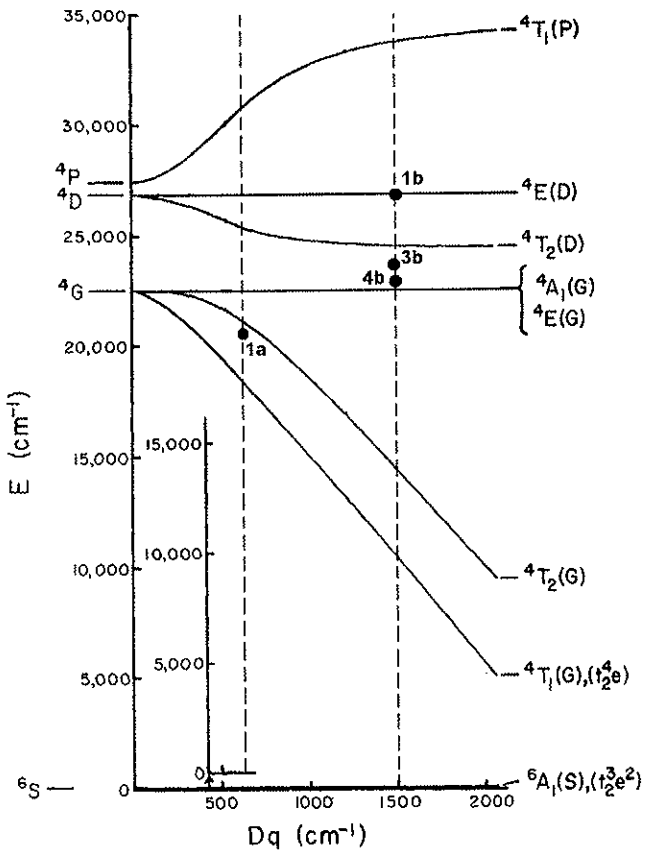

Figura 5.45: *Diagrama de Tanabe e Sugano para o Fe^{3+} na posição tetraédrica e octaédrica. Os círculos representam os valores da energia calculados usando os parâmetros de Racah obtidos do espectro de absorção.*

Capítulo 6

Discussões

6.1 Termoluminescência

Não encontramos na literatura, trabalhos sobre TL do grossular por outros autores. Quando foi iniciado o presente trabalho, haviam disponíveis duas amostras que, a difração de raios X confirmou tratarem-se de grossular do grupo granada (*figura 5.1*). A fluorescência de raios X apresentou, por outro lado, 1,37mol% de Fe_2O_3 na amostra GV e 6,2mol% na GVI, 1,03mol% de MnO na GV e 0,26mol% na GVI, 0,66mol% de MgO na GV e 0,72mol% na GVI, além das composições majoritárias do próprio grossular de SiO, CaO e Al_2O_3.

Outras impurezas, da ordem de ppm, não afetam as propriedades TL, como foi observado no decorrer das várias medidas. Apesar das diferenças no mol% das impurezas se não houvesse diferença significativa nos resultados das primeiras medidas, eventualmente, somente GV ou GVI seria investigada, mas, como pode ser visto nas *figuras 5.5 e 5.6*, as curvas de emissão das duas amostras se apresentaram bem diferentes, na forma, no número de picos e no comportamento com a irradiação-gama. De fato, a curva de emissão de GV tratada em 600°C/1h, apresenta picos em 145°C, 235°C e 335°C, a de GVI também com TT de 600°C/1h, em 145°C, 200°C, 250°C, 335°C e 445°C.

Em GV, todos os picos são largos e se superpõem muito, enquanto que na GVI, a superposição se dá mais porque há cinco picos no mesmo intervalo de temperaturas. Além

disso, a grande diferença está no comportamento com a irradiação-gama. Na GV, menor a temperatura do pico, maior o crescimento com a dose-gama, na GVI é o pico de 335°C, que cresce rapidamente com a dose-gama e, embora seja largo, mantêm a individualidade.

As *figuras 5.9 e 5.10* mostram que, as duas amostras, tratadas antes de irradiação, em 900°C/1h apresentam mesmo comportamento, embora em termos de intensidades TL há outro fato que será, em seguida, apresentado.

Blak e McKeever [53] mostraram, pela primeira vez, que o recozimento de amostras de berilo (morganita) em temperaturas elevadas de até 900°C, aumenta sua sensibilidade TL. Por outro lado, Santos e Watanabe [54], Souza [55] e Paião [56] observaram em albita, kunzita e rodonita, respectivamente, que o tratamento térmico (TT) pré-irradiação, em temperaturas acima de 600°C, aumenta a sensibilidade de alguns picos, mas, um ou outro pico responde menos com esse tratamento térmico.

Aqui, novamente, foi encontrado uma considerável diferença no comportamento com esse tipo de TT, nas amostras GV e GVI. Como pode ser visto na *figura 5.12*, a GV se comporta como muitos outros silicatos, isto é, a sensibilidade TL de todos os picos aumenta, mas na GVI não só não foi encontrado esse comportamento, alguns picos apresentaram flutuações como se vê na *figura 5.13*.

Em dois pontos GV e GVI apresentaram comportamento paralelo. Os picos TL nas duas amostras cresceram linearmente até cerca de 100 Gy e depois, sublinearmente. Ambas GV e GVI apresentaram bandas no espectro de emissão TL em torno de 380nm e 580nm. aliás, esse último resultado diz que há dois centros de recombinação. Isto quer dizer que, os elétrons armadilhados, quando são promovidos para a banda de condução pelo calor, durante a leitura TL, realizam transições para um dos centros de recombinação, emitindo luz TL em torno de 380nm ou 580nm.

A profundidade da armadilha (energia de ativação) responsável pela emissão TL, pode ser calculada mediante a utilização de muitos métodos, sendo o método de E x $Tstop$ um

dos mais precisos em comparação com o método de diferentes taxas de aquecimento, por exemplo. Para as duas amostras de grossular as energias de ativação foram calculadas utilizando este método (E x $Tstop$) e somente no último pico da amostra GVI o método de forma de pico foi usado, em vista do isolamento quase completo mostrado por este pico com um TT de 900°C (*Tabela 5.1*).

Uma análise completa da curva TL envolve a deconvolução da curva termoluminescente que nos permite visualizar os picos intermediários, que não são facilmente destacados devido à superposição de picos maiores e mais largos . Kitis et al. [48] propuseram funções GCD (glow-curve deconvolutíon) para picos TL de primeira, segunda e ordem geral. Em nosso caso utilizando os valores de energia e do fator de freqüência (s) obtidos na *tabela 5.1* e, fazendo uso das equações de GCD obtivemos valores corrigidos do fator de freqüência e da posição do pico (*tabela 5.2*). Assim, a deconvolução indica que, na realidade, as curvas de emissão TL são formadas por seis picos em GV, em aproximadamente 120, 150, 180, 215, 264 e 320°C, enquanto que em GVI são sete picos em 110, 139, 179, 220, 260, 330 e 445°C. Estes picos não foram todos observados na curva de emissão TL experimental, posto que devido à quantidade e intensidade dos picos TL individuais, uma forte superposição entre eles origina a formação de picos largos, que não são mais que a soma de picos menores, embora esta superposição seja menor em GVI. Os valores corrigidos da temperatura mostraram um desvio do valor encontrado experimentalmente de quase 1% em comparação com o desvio maior em GVI que foi de 2,8%. Com estas considerações uma boa concordância entre a curva obtida a partir das equações GCD e a curva experimental TL (*figuras 5.24 e 5.25*) foi encontrada.

O decaimento isócrono permite determinar aproximadamente a quantidade de picos que se encontram na curva termoluminescente obtida experimentalmente, assim, das *figuras 5.18 e 5.20* encontramos a presença dos picos mencíonados anteriormente, com a diferença de que aqueles que correspondem a baixas temperaturas (aproximadamente 120°C) não

foram observados, visto que eles decaem facilmente com o tempo.

A ação da luz UV em amostras com TT e irradiadas com radiação gama, consistiu no esvaziamento das armadilhas, o que causa a diminuição da intensidade dos picos de emissão TL, porém, cada pico deixou "TL residual", que é o valor da TL do grossular, após longo tempo de irradiação. Nas *figuras 5.26 e 5.27* observamos que os picos de baixa temperatura decaem mais rápido com a luz UV do que os outros picos. Os valores de TL residual, Y_o nas *tabelas 5.4 e 5.5* indicam que no GV, a TL residual decresce com a temperatura do pico, e no GVI ocorre o contrário. É mais uma diferença considerável no comportamento das duas amostras.

Essa diferença no comportamento das duas amostras não pode ser atribuída à diferença na concentração das principais impurezas, como o Fe, o Mn, o Mg e outros. Essas impurezas, em geral produzem diferença na intensidade dos picos, porém, não na forma das curvas de emissão, ou no efeito do tratamento térmico pré-irradiação. Como os difratogramas de raios X das duas são praticamente iguais, não há, aparentemente, diferença na estrutura cristalina, onde poderia residir a diferença de comportamento.

6.2 Absorção Ótica

O espectro de absorção dos silicatos de granada no visível e infravermelho são muito complexos, devido à variedade de metais de transição que podem ser acomodados em diferentes ambientes (campo cristalino) na sua estrutura.

No espectro de absorção do grossular podemos observar que todas as bandas encontram-se superpostas a uma banda muito intensa, exatamente na cauda da banda localizada na região da ultravioleta. Esta banda que se estende até o visível e região do infravermelho é conhecida como banda de transferência de carga (UVCT) [57], que em nosso caso seria a banda de transferência de carga devido ao íon Fe^{3+}.

A formação da banda UVCT pode ser considerada como a transferência de um elétron

do oxigênio para o cátíon do Fe. Para a maioria dos íons de transição, que têm oxigênios como ligantes, a UVCT ocorre no UV como no caso do Mn^{2+}. Mas, para o íon Fe^{3+}(270nm) a cauda da banda se estende até a região do visível e infravermelho próximo com o aumento da concentração de ferro na amostra. Isto ocasíona uma superposição das outras bandas de absorção, chegando a cobrir muitas vezes as bandas especialmente de transições proibidas, que possuem uma intensidade menor. A banda UVCT possui uma intensidade que é o dobro ou quase três vezes maior que as bandas devidas às transições do campo cristalino.

O Fe e Mn são impurezas muito importantes no grossular, e entram na estrutura do cristal em posições tetraédricas, octaédricas e dodecaédricas.

O íon manganês (raio iônico 0,80Å) e o íon férrico (raio iônico de 0,64 Å) são menores do que a maioria dos íons que eles substituem na estrutura do cristal. Por exemplo, o cálcio e o estrôncio divalente têm raios de 0,99 Å e 1,12 Å, respectivamente. Conseqüentemente quando os íons de manganês são substitutos, eles ficam muito soltos dentro da estrutura do cristal como no caso das scheelitas, isto pode ocasíonar que o íon substituto esteja situado num lugar (possivelmente de baixa simetria) deslocado da posição do íon ao qual substitui. Porém, os únicos casos onde isto foi demonstrado claramente são sistemas onde a vacância local é provida de uma compensação de carga [58].

A banda 2b em aproximadamente 409 nm foi relacíonada com os íons de Mn^{2+} por Moore and White [30] e confirmada por comparação com o espectro de espessartita. Esta banda é devida à transição $^6A_{1g} \rightarrow^4 A_{1g}, ^4E_g$. O Mn^{2+} encontra-se provavelmente na posição dodecaédrica (cubo distorcido).

Na amostra GVI, as bandas em 1230 nm (5b) e em 1750nm(6b) são devidas ao Fe^{2+} na posição dodecaédrica. Bloomfield et al [8], White e Moore [50] e Runciman e Sengputa [9] estudaram estas bandas e calcularam as energias do campo cristalino considerando a simetria D_2. Estas bandas foram atribuídas às transições permitidas $^5B_3$ e $^5B_2$ [50], respectivamente (*figura 6.1*) e posteriormente confirmadas por análise de Mössbauer por

Huggins [59]. Freqüentemente íons ferrosos substituem o Ca, o qual explica a banda perto de 1000nm [51].

A simetria dos íons que se encontram circundando o Fe^{2+} é ortorrômbica (D_2). A baixa simetria do campo ortorrômbico elimina completamente a degenerescência dos níveis do Fe^{2+} (em contraste com o mais simétrico campo octaédrico que produz um tripleto e um dupleto). Os cinco diferentes níveis do termo base d^5 resultam em três linhas de absorção permitidas [8]. Em nosso caso, somente duas bandas de absorção devidas a Fe^{2+} foram observadas.

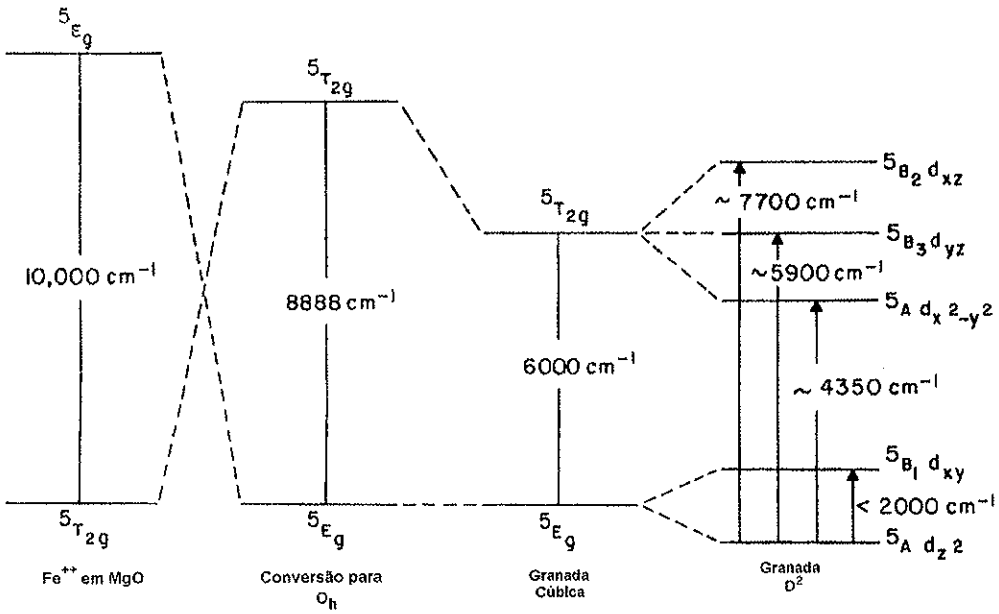

Figura 6.1: *Desdobramento dos níveis de energia do Fe^{2+}.[White, 1972]*

As transições do Fe^{3+} acontecem numa energia maior e são menos intensas do que as transições d-d do Fe^{2+}. No Fe^{3+} existem cinco elétrons d desemparelhados, um em cada um dos cinco orbitais d. Portanto, uma transição do campo cristalino no Fe^{3+} deve resultar no emparelhamento dos dois últimos elétrons num orbital, os quais reduzem o número de elétrons desemparelhados de cinco para três. Assim, as transições que mudam o número de

elétrons desemparelhados, e conseqüentemente o spin total do cátíon, são "proibidas"e não são permitidas pela mecânica quântica [31]. Além disso, todas as bandas devido ao campo cristalino do Fe^{3+} e Fe^{2+}, exceto três transições do Fe^{2+} são spin-proibidas e portanto são de menor intensidade.

As bandas 1a perto de 500nm e 1b perto de 370nm foram identificadas por Manning [28, 27, 29] como sendo as transições proibidas de ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, ${}^4E_g$ and ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(D)$, baseado na sua concordância com outros materiais que contêm Fe.

Os íons de Fe^{3+} na posição tetraédrica são responsáveis pela banda 1a, e na posição octaédrica produzem as bandas 1b, 3b e 4b na amostra GVI. Estas bandas são observadas claramente na amostra GVI, posto que ela contêm maior teor de íons de Fe do que a amostra GV, como foi dito anteriormente.

Os estados excitados dos íons d^5 são termos quartetos (${}^4G$, ${}^4F$, ${}^4D$, ${}^4P$) e dupletos (${}^2I$, ${}^2H$, ${}^2G$, ${}^2F$, ${}^2D$, ${}^2P$, ${}^2S$). As transições do estado fundamental sexteto ${}^6S(A_{1g})$ para os termos dupletos são ainda mais proibidas, porque o spin muda de duas unidades e praticamente não é detectado no espectro do Fe^{3+} e raramente no espectro do Mn^{2+}. Assim, somente transições de sextetos para quartetos são observadas. Os diagramas de níveis de energia dos íons d^5 possuem valores similares de Dq, B, C para os íons Fe^{3+} e Mn^{2+}. Os parâmetros de Racah são aproximadamente $B = 570$ a $790cm^{-1}$, $C = 3200$ a $3770cm^{-1}$, $C/B = 4$ a $6,5$. A *figura 6.2* mostra a variação dos níveis de energia com os diferentes valores dos parâmetros de Racah.

Utilizando as transições independentes de Dq é possível obter estes parâmetros a partir do espectro. Moore e White [30] obtiveram uma boa correlação entre o espectro de absorção e as energias devido ao campo cristalino para o íon Fe^{3+} em um ambiente octaédrico, com um valor $Dq = 1260cm^{-1}$. Em nosso caso utilizando as transições para ${}^4A_1$ e ${}^4E(D)$ determinamos o valor dos parâmetros de Racah, $B = 555cm^{-1}$ e $C = 3522cm^{-1}$ e obtivemos uma boa correlação para um valor $Dq = 1500$ para o Fe^{3+} no sitio octaédrico e

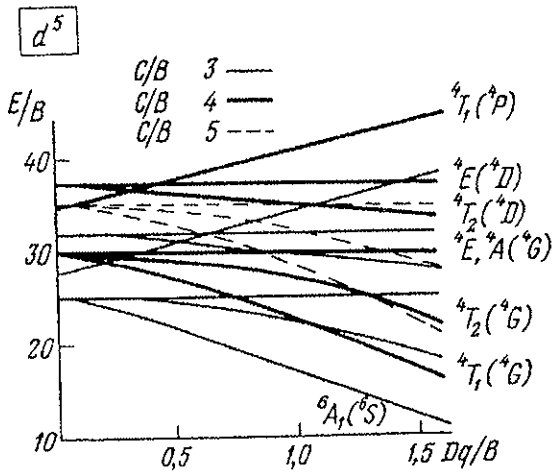

Figura 6.2: *Variação dos níveis de energia na configuração d^5 com diferentes valores dos parâmetros Racah [Marfunin, 1975].*

um valor de aproximadamente $4/9Dq_{oct}$ para o caso tetraédrico ($Dq = 667cm^{-1}$), como foi previsto pela teoria. O diagrama de Tanabe Sugano mostrado na *figura 5.44* apresenta os resultados obtidos. Estes resultados demonstram que efetivamente o ferro na sua valência três pode substituir o Al e o Si, ocupando os lugares octaédricos (com seis oxigênios como ligantes) e tetraédrico (com 4 oxigênios como ligantes). Posto que, o espectro de absorção mostra somente uma banda devida ao Mn não foi possível obter os parâmetros de Racah, A e B do espectro, portanto as energias do campo cristalino não foram calculadas.

A água e a hidroxila (OH) produzem bandas na região do infravermelho na maioria dos minerais. O grossular comumente apresenta substituições parciais de $(OH)^4_{-4}$ no lugar tetraédrico do silício $(SiO_4)^{-4}$ na estrutura [34]. Porém, o grupo OH pode existir em outros ambientes. O espectro de absorção do grossular mostrou somente bandas características de OH em aproximadamente 2750 nm. As bandas em 2660 e 2640nm são também devido às vibrações assimétricas de OH. Estas bandas são mais intensas na amostra GVI, o que significa que provavelmente ela contêm mais água do que a amostra GV que, de acordo com Rossman e Aines [36] de 33 amostras de grossular estudadas, todas elas contêm uma

porcentagem de água na sua estrutura.

As bandas de absorção em GVI não apresentaram mudanças com a dose gama de radiação, mas, em GV foi observada uma ligeira diminuição da intensidade da banda em 505nm, em contraste com o crescimento da banda em 905nm até uma dose de aproximadamente 1kGy, a partir da qual começa a diminuir. O efeito do recozimento em diferentes temperaturas durante 7 minutos (decaimento isotérmico) após irradiação mostrou uma clara diminuição da intensidade das bandas de absorção correspondentes ao íon Fe^{2+} na amostra GVI, onde a banda em 1750nm praticamente desaparece com uma temperatura de 400°C. Por outro lado, em GV somente uma pequena variação da intensidade foi observada, como foi visto na *figura 5.40*. Assim, com um tratamento térmico em 900°C pré-irradiação por uma hora é possível observar mais claramente a diminuição da intensidade das bandas devido a Fe^{2+} e o aumento das bandas devido a Fe^{3+} em GVI, do mesmo modo, o aumento da intensidade da banda UVCT de Fe^{3+} em GV, o que significa que com a influência da temperatura os íons de Fe^{2+} mudam para Fe^{3+} por oxidação. Da mesma forma íons de Mn^{3+} mudam para Mn^{2+} em GVI. Portanto as seguintes reações acontecem como efeito do recozimento em 900°C.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

$$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$$

6.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica

O espectro EPR do grossular apresenta um sinal amplo, o qual se estende por aproximadamente 2000 G. Este sinal intenso encontra-se em g=2,004. Outros sinais menores encontram-se em g=4,3 e g=6,0, que foram identificados como sendo devido a Fe^{3+}. Não existe referência de algum estudo realizado do espectro EPR do grossular, mas, trabalhos realizados em outros materiais demonstraram que o íon de Fe^{3+} mostra sinais intensos

e amplos em alguns materiais vulcânicos e perovskites em aproximadamente g=2,0, cuja intensidade não muda com a dose de irradiação e portanto não é usado para datação [60].

A análise de XRF mostrou que a amostra GVI contêm maior concentração de Fe_2O_3 do que a GV, e é sabido que provavelmente para concentrações maiores de Fe_2O_3 não somente íons de Fe^{3+} estejam envolvidos, mas também íons de Fe^{2+}. Assim, o cálculo do teor destes íons contidos no grossular mostrou que efetivamente GVI possui aproximadamente o dobro de Fe^{2+} em comparação com a amostra GV, sendo esta concentração maior que dos íons de Fe^{3+}. Fato que é observado no espectro de absorção ótica, no qual bandas de Fe^{2+} foram encontradas somente na amostra GVI.

O Fe^{2+} não produz sinais EPR em temperatura ambiente, mas a interação com os íons de Fe^{3+} influência nas características das linhas de absorção. Assim, Ardelean e Filip [61] encontraram que para concentrações maiores que 3% de ferro o sinal EPR diminui devido à interação entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+}(*figura 6.3*) e, que para concentrações maiores do que 1% o sinal em g=2,0 vai ficando mais largo. Em nosso caso, a alta concentração de Fe nas amostras justifica a ampla largura do sinal observado e, o fato de que a amostra GVI contêm 6% de Fe_2O_3 em comparação a 1,37% da amostra GV, explica porque o espectro completo da amostra GVI é menor em intensidade do que da amostra GV, posto que em GVI os íons Fe^{2+} são encontrados em maior concentração, como foi dito anteriormente. Em vista do qual, o amplo sinal em aproximadamente g=2,00 pode ser explicado considerando as interações de $Fe^{2+} - Fe^{2+}$, $Fe^{3+} - Fe^{3+}$, $Fe^{2+} - Fe^{3+}$.

Por outro lado, o manganês apresenta estrutura hiperfina (hfs) amplamente estudada. Porém, os sinais característicos da estrutura hiperfina do Mn^{2+} dependem fortemente da concentração de manganês na amostra [62, 61, 63]. Na *figura 6.4* podemos observar que no caso do $TeO_2 25 B_2O_3 5 PbO$ para concentrações menores de Mn os seis sinais hfs são observados, mas com o aumento da concentração de manganês o sinal vai ficando largo devido à interação dipolar entre eles e, a sua intensidade vai aumentando rapidamente.

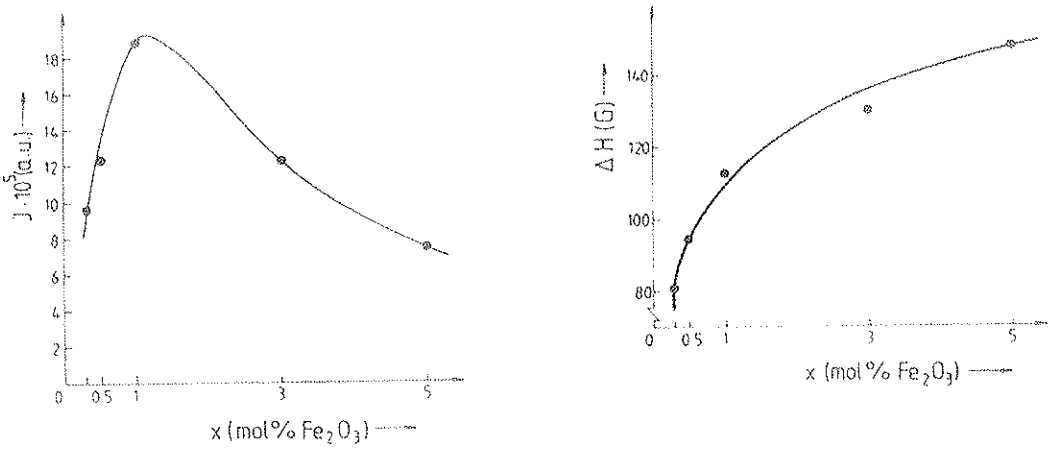

Figura 6.3: *Depêndencia da intensidade e largura do sinal EPR com a concentração de Fe_2O_3 para vidros de TeO_2. O comportamento é similar para os sinais em g=4,3 e g=2,004. [Ardelean, 2003]*

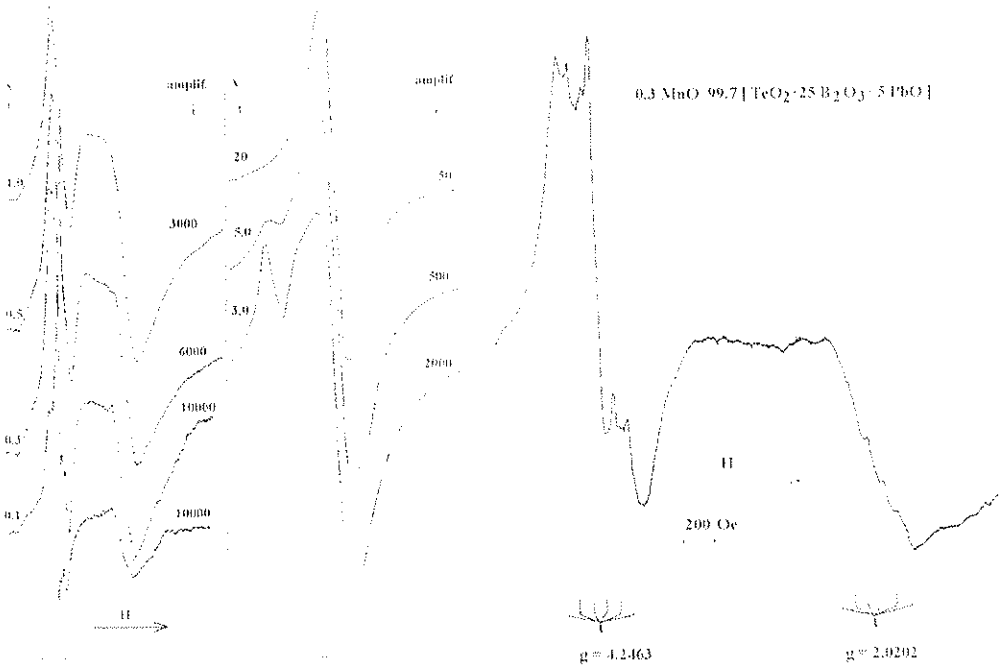

Figura 6.4: *Depêndencia do sinal de Mn^{2+} com a concentração de manganês (x) para o $TeO_2 25 B_2O_3 5 PbO$. A figura a direita apresenta o mesmo sinal para uma concentração de 0,3% de Mn em $TeO_2 25 B_2O_3 5 PbO$, podemos ver que as linhas hiperfinas ainda são observadas.[Ardelean, 2003]*

Em nosso caso, a amostra GVI possui 0,26% de MnO e a amostra GV contêm 1,03%; assim podemos observar pequenos sinais superpostos ao sinal maior em g=2,004 devido à interação hiperfina relativo ao spin nuclear (I=5/2) somente em GVI.

Conseqüentemente, como a concentração de centros paramagnéticos é grande, a interação dipolo-dipolo faz com que a linha de absorção fique mais larga e a interação de troca muda a forma da linha Gaussiana para Lorentziana. Assim, em nosso caso, com as considerações anteriores podemos explicar que, o sinal amplo em g=2,004 será devido as interações de troca e dipolar de ambos íons de Fe^{3+} e Mn^{2+} [64].

O sinal em g=4,3 apresenta uma pequena diminuição em intensidade com a irradiação gama, enquanto que o sinal em g=2,004 não é afetada pela irradiaçao. Porém, o sinal em g=2,004 em GV, sofre uma pequena variação com a temperatura, decaindo lentamente em intensidade até uma temperatura de 450°C, como foi observado no decaimento isócrono deste sinais. O valor g destes sinais permanece invariável com a temperatura, que demonstra a natureza paramagnética dos íons de ferro, já que para temperaturas menores do que 150°C aproximadamente, sabe-se que o Fe apresenta carater ferromagnético dando origem a variação do valor g com a temperatura [61]. As medidas em baixa temperatura mostraram o mesmo sinal amplo com intensidade menor, porém o deslocamento do valor g foi observado.

O tratamento térmico em 900°C antes da irradiação produz o incremento da intensidade do sinal EPR em g=2,004 nas duas amostras, o que estaria de acordo com o efeito encontrado nas medidas de absorção ótica, mostrando que efetivamente a mudança dos íons de Fe^{2+} para Fe^{3+}, por oxidação, acontece.

Capítulo 7

Conclusões

1. A análise estrutural por difração de raios X mostrou que as duas amostras aqui estudadas tratam-se efetivamente de grossular do grupo granada, contendo também uma pequena quantidade de quartzo e calcita na sua estrutura. Por outro lado, a análise composicional mediante fluorescência de raios X das duas amostras de grossular apresentou, além das composições majoritárias do próprio grossular CaO, SiO_2 e Al_2O_3, outros elementos tais como 1,37mol% de Fe_2O_3 na amostra GV e, 6,2mol% na GVI, 1,03mol% de MnO na GV e 0,26mol% na GVI, 0,66mol% de MgO na GV e 0,72mol% na GVI que participam como defeitos extrínsecos na estrutura do cristal. Portanto, ambas as amostras estudadas diferem somente na concentração de impurezas nelas contidas. Impurezas com concentrações da ordem de ppm também foram reveladas.

2. A curva de emissão termoluminescente da amostra natural apresentou um pico em alta temperatura em aproximadamente 470°C, mostrando-se mais intensa na amostra GVI.

3. A curva de emissão termoluminescente experimental das amostras de grossular irradiadas com radiação gama mostrou a presença de três picos em 145°C, 265°C e 335°C em GV e, cinco picos na amostra GVI em aproximadamente 145°C, 200°C, 250°C,

335°C e 445°C. Observando-se uma forte superposição dos picos especialmente em GV.

4. As duas amostras apresentaram diferenças no comportamento com a irradiação-gama. Assim, em GV o crescimento com a doses gama é maior para picos de baixa temperatura, enquanto que em GVI o pico em 335°C cresce rapidamente com a irradiação mantendo sua individualidade em altas doses gama. O comportamento dos picos é linear num começo, tornando-se sublinear posteriormente para a maioria dos picos TL das duas amostras.

5. Uma diferença considerável foi encontrada no comportamento da curva de emissão TL com os tratamentos térmicos em temperaturas altas, observando-se que em GV a sensibilidade TL de todos os picos aumenta, enquanto que em GVI os picos apresentaram somente flutuações e um pequeno deslocamento na posição dos picos. Por outro lado, a luz UV ocasiona um esvaziamento das armadilhas que resulta na diminuição da intensidade TL, assim outra diferença considerável foi vista devido à exposição na luz UV, onde a TL residual decresce com a temperatura do pico para GV, sendo o comportamento contrário em GVI. A diferença no teor de impurezas em amostras da mesma estrutura ocasiona geralmente mudanças nas intensidades dos picos TL, portanto não pode ser atribuído às impurezas a responsabilidade pelo comportamento já descrito. Não sabemos até que ponto ele se deve à estrutura cristalina.

6. O espectro de emissão TL mostrou que as duas amostras emitem luz termoluminescente em torno de 380nm e 580nm, sendo a primeira banda de emissão maior em GV, que significa que no grossular existem dois centros de recombinação que participam do processo TL.

7. As energias de ativação e o fator de freqüência obtidos para ambas as amostras,

mostram valores que vão de 1,0 eV para picos em baixa temperatura até de 1,69 eV para o pico em 340°C. Esses valores foram corroborados com a análise teórica mediante deconvolução (GCD), concluindo que a curva de emissão TL da amostra GV possui seis picos em 120, 150, 180, 215, 264 e 320°C e, GVI sete picos em 110, 139, 179, 220, 260, 330 e 445°C, alguns dos quais não são observados experimentalmente devido à forte superposição entre eles.

8. Os íons de ferro e manganês participam nos processos de absorção ótica e EPR. Todas as bandas de AO no grossular encontram-se superpostas à banda conhecida como UVCT na região do ultravioleta, que seria devido à transferência de carga do íon Fe^{3+}, que seria a transferência de um elétron do oxigênio para o ferro e, cuja intensidade é quase três vezes maior do que as bandas devidas ao campo cristalino. Foram identificadas bandas de AO devido a transições permitidas de Fe^{2+} e uma transição proibida do Mn^{2+}, na posição dodecaédrica, substituindo o íon Ca na estrutura do grossular, que foram observadas somente em GVI. O cálculo do campo cristalino para o Fe^{3+} mostrou que, efetivamente, este íon pode entrar na estrutura do cristal nos sítios tetraédricos e octaédricos, substituindo o Si ou Al no grossular. Bandas devido às vibrações da água (OH) foram identificadas, corroborando que comumente o grossular contém alguma porcentagem de água na sua estrutura cristalina.

9. O espectro EPR mostrou sinais que foram identificados como sendo devidos a Fe^{3+} na posição tetraédrica, em g=4,3, que diminui lentamente em intensidade com a irradiação gama, fato que foi observado no espectro de AO em GV. O sinal largo em g=2,004 foi relacionado à interação de troca e dipolar entre os íons de Fe^{3+} e Mn^{2+}. Encontramos também, que para altas concentrações de Fe_2O_3, os íons Fe^{3+} se reduzem para Fe^{2+}, aumentando a concentração de Fe^{2+} na amostra e, portanto,

diminuindo a intensidade do sinal EPR devido à interação spin-spin, em torno de g=2,004. Isto explica porque a intensidade EPR em torno de g=2,004 é menor em GVI, apesar de conter 4 vezes mais ferro do que GV. Sinais devido à interação hiperfina do Mn^{2+} foram observadas superpostas somente em GVI. A irradiação gama não afeta muito as outras bandas de AO e sinais EPR.

10. O tratamento térmico em 900°C das amostras antes da irradiação mostrou que íons ferro na sua valência 2 oxidam com a temperatura e mudam para a valência três, que foi confirmado através do espectro de AO e EPR. Igualmente, íons de Mn^{3+} mudam para Mn^{2+}. Assim, os seguintes processos devem acontecer:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

$$Mn^{3+} + e^{-} \longrightarrow Mn^{3+}$$

11. Nenhuma correlação entre os sinais EPR e AO com as curvas de termoluminescência foi encontrada, portanto podemos considerar que os defeitos responsáveis pelos fenômenos de ressonância e de absorção ótica não participam do processo de emissão da luz TL.

12. Não foi encontrada, até agora, a razão porque GV e GVI tem comportamentos diferentes, principalmente aquele relativo ao tratamento térmico em altas temperaturas, antes da irradiação, apesar de não haver grande diferença no teor de impurezas.

Capítulo 8

Futuros Trabalhos

- Obter amostras sintéticas de grossular a partir de diferentes métodos, preferentemente em um ambiente de pressão controlada e realizar a adição de diferentes impurezas, tais como Fe, Mn, Mg e Ti entre outras.
- Análisar as propriedades de termoluminescência, absorção ótica e ressonância paramagnética eletrônica das amostras sintéticas puras e dopadas.
- Complementar a análise estrutural através de medidas Raman.
- Correlacionar centros de termoluminescência e absorção ótica.

Bibliografia

[1] Liebau F. *Structural Chemistry of Silicates.* 1985.

[2] Menzer G. Die kristallstruckture von granat. *Zeit Kristallogr*, 63:157–158, 1926.

[3] Winchell A.N. *Optical Mineralogy II.* John Wiley and Sons, 1933.

[4] Howie R.A. Deer W.A. and Zussman J. *Rock Forming Minerals.* 1982.

[5] Zemann J. Zur kristallchemie der granate. *Beitr.Mineral. Petrology*, pages 180–188, 1962.

[6] Novak G.A. and Gibbs G.V. The crystal structure of the silicate garnets. *The American Mineralogist*, 56:791–825, 1971.

[7] Born L. and Zemann J. Abstrandsberechnungen und gitterenergitische berechnungen an granaten. *Contrib. Mineral. Petrology*, pages 2–23, 1964.

[8] Lawson A.W. Bloomfield P. and Rey Ch. Crystal field splitting and covalent bonding in Fe^{2+} silicate garnets. *The Journal of Chemical Physics*, 34(3):749–756, 1961.

[9] Runciman W.A. and Sengupta D. The spectrum of Fe^{2+} ions in silicate garnets. *Am. Mineral.*, 59:563–566, 1974.

[10] Kostov I. *Mineralogy.* Oliver & Boyd, 1968.

[11] Geiger C.A. and Armbruster T. Spessartine and grossular garnet: structural dynamic and thermodynamic. *Am. Mineral.*, 82:740, 1997.

[12] Kolesov B.A. and Geiger C.A. Raman spectra of silicate garnets. *Phys.Chem. Min.*, 25:142, 1998.

[13] Hofmeister A.M. and Chopelas A. Vibrational spectroscopy of end-members silicate garnet. *Phys.Chem. Min.*, 17:503, 1991.

[14] Chaplot S.L. Mittal R. and Choudhury N. Lattice dynamics calculations of the phonon spectra and thermmodynamics properties of pyrope, grossular ans spessartine. *Physical Review B*, 64, 2001.

[15] Kutoglu A. Zhang L., Ahsbahs H. and Geiger C.A. Single crystal hydrostatic compression of synthetic pyrope, almandine,spessartine, grossular and andradite garnets at high pressures. *Phys. Chem. Min.*, 27:52, 1999.

[16] Takahashi T. Weaver J.S. and Bass J. Isothermal compression of grossulargarnets to 250kBar and effect of calcium on bulk modulus. *Journal of Geophysical Research*, 81:2475, 1976.

[17] Geiger C.A. Olijnyk H., Paris E. and Lager G.A. Compressional study of katoite and grossular garnet. *Journal of Geophysical Research*, 96(14):313, 1991.

[18] Geiger C.A. Bosenick A. and Cemic L. Heat capacity measurement of synthetic pyrope-grossular garnets between 320 and 1000k by differential scanning calorimetry. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 60(17):3215–3227, 1996.

[19] Essene E.J. Perkins D. and Westrum E.F. Application of new thermodynamic data to grossular phase relations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 64(2):137–147, 1977.

[20] Skinner B.J. Physical properties of end-members of the garnet group. *Am. Mineral.*, 41(5–6):428–436, 1956.

[21] Cormier L. Zhao J., Gaskell P.H. and Bennington S.M. Vibrational density of states and structural origin of the heat capacity anomalies in grossular glasses. *Physica B*, 241:906–908, 1997.

[22] Demartin F. Pilati T. and Gramaccioli C.M. Atomic displacement parameters for garnets. *Acta Crystallographica, section B*, 52:239–250, 1996.

[23] Hofmeister A.M. and Chopelas A. Thermodynamic properties of pyrope and grossular from vibrational spectroscopy. *Am. Mineral.*, 76(5–6):880–891, 1991.

[24] Abrahams S.C. and Geller S. Refinement of the structure of a grossularite garnet. *Acta Crystallogr.*, 11:437–441, 1957.

[25] Prandl W. Vereinerung der kristallstrukture des grossulars mit neutronen und rontgenstrahlbeugung. *Zeit Kristallogr*, 123:81–116, 1966.

[26] Clark S.P. Absorption spectra of some silicates in the visible and near infrared. *Am. Mineral.*, 42:732–742, 1957.

[27] Manning P.G. The optical absorption spectra of the garnets almandine-pyrope and spessartine and some structural interpretations of mineralogical significance. *Canad. Mineral.*, 9:237, 1967.

[28] Manning P.G. Optical studies of grossular, andradite(var. colophonite) and uvarovita. *Canad. Mineral.*, 9:723, 1969.

[29] Manning P.G. Racah parameters and their relationship to lenghts and covalencies of Mn^{2+} and Fe^{3+} oxygen bonds in silicates. *Canad. Mineral.*, 10:677, 1970.

[30] Moore R. K. and White W.B. Electronic spectra of transition metal ions in silicate garnets. *Canad. Mineral.*, 11:791–811, 1972.

[31] Loeffler B.M. and Burns R.G. Shedding light on the color of gems and minerals. *American Scientist*, 64:636–647, 1976.

[32] Annerstein H. Amthauer G. and Hafner S.S. The mössbauer spectrum of ^{57}Fe in silicate garnets. *Zeitschrift für Kristallographie*, 143(14–55), 1976.

[33] Bonn Frentrup K.R. and Langer K. Mn^{3+} in garnets: optical absorption spectrum of a synthetic Mn^{3+} bearing silicate garnets. *N. Jb. Miner. Mh*, 6:245–256, 1981.

[34] Ducros P. Cohen-Addad P.C. and Bertaut E.F. Étude de la substitution du groupement SiO_4 par OH_4 dans les composés $Al_2Ca_3(OH)_{12}$ et $Al_2Ca_3(SiO_4)_{2,16}(OH)_{3,36}$ de type grenat. *Acta Cryst.*, 23:220–230, 1967.

[35] Wilkins R.W.T. and Sabine W. Water content of some nominally anhydrous silicates. *Am. Mineral.*, 58:508–516, 1973.

[36] Rossman G.R. and Aines R.D. The hydrous componentes in garnets: Grossular-hydrogrossular. *Am. Mineral.*, 76:1153–1164, 1991.

[37] Lind T. and Bank H. Effect of ligand metal charge transfer and intravalence charge transfer bands on the colour of grossular garnet. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie-Monatshefte*, 1:1–14, 1997.

[38] Randall J.T. and Wilkins M.H.F. Phosphorescence e electron traps. The study of trap distributions. *Proc.Roy.Soc.Lond.*, 184:366, 1945.

[39] Garlick G.F.J. and Gibson A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide e silicate phosphors. *Proc.Roy.Soc.*, 60:574, 1948.

[40] May C.E. and Partridge J. Thermoluminescent kinetics of alpha irradiated alkali halides. *J. Chem. Phys.*, 40:1401, 1964.

[41] Chen R. On the calculation of activation energies e frequency factors from glow curves. *J. Appl. Phys.*, 40:570, 1969.

[42] Halperin A. and Braner A.A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Phys. Rev.*, 117:480, 1960.

[43] Nahum J. and Halperin A. *J. Phys. Chem.Sol.*, 24:823, 1963.

[44] Chen. R. and Winer S.A. Effects of various heating rates on glow curves. *J. Appl. Phys.*, 41:5227, 1970.

[45] Kettel F.A. *Physical inorganic chemistry. A coordination chemistry approach.* Oxford: Spektrum, 1933.

[46] Bethe H.A. Splitting of terms in crystals. *Ann. Physick*, 3:133, 1929.

[47] Sugano S. e Kaminura H. Tanabe S. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals.* Academic Press, 1970.

[48] McKeever S.W.S. *Thermoluminescence of solids.* 1985.

[49] Gomez-Ros J.M. Kitis G. and Tuyn J.W.N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31:2636–2641, 1998.

[50] Slack G. A. and Chrenko R.M. Optical absorption of natural garnets from 1000 to 30000 wavenumbers. *Journal of the optical society of America*, 61:10, 1971.

[51] White W.B. and Moore R.K. Interpretation of the spin-allowed bands of Fe^{2+} in silicate garnets. *Am. Mineral.*, 57:1692–1710, 1972.

[52] Salisbury J.W. Hunt G.R. and Lenhoff Ch.J. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: VI. Additional Silicates. *Modern geology*, 4:85–106, 1973.

[53] Yeung Y.Y. and Rudowicz C. Ligand field analysis of the $3d^N$ ions at orthorhombic or higher symmetry sites. *Computers Chem.*, 16(3):207–216, 1992.

[54] Blak A.R. and McKeever S.W.S. Optical absorption and thermoluminescence in natural beryl. *Radiat. Prot. Dosim.*, 47:95–98, 1993.

[55] Santos L.H.E. dos e S. Watanabe. Effects of pre-irradiation treatment on *epr*, optical absorption and *tl* of albite. *Radiat. Eff. & Def. Sol.*, 157:743–749, 2002.

[56] Souza S.O. de. *Efeito da radiação UV e gama nas propriedades de absorção ótica, de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência na kunzita.* PhD thesis, Instituto de Física-Universidade de São Paulo, 2002.

[57] Paião J.R. *Propriedades de termoluminescência, ressonância paramagnética eletrônica e absorção ótica da rodonita natural e sintética.* PhD thesis, Instituto de Física-Universidade de São Paulo, 2005.

[58] A.S. Marfunin. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals.* 1975.

[59] Newman D.J. *Crystal Field Handbook.* Cambridge, 2000.

[60] Huggins F.E. The 3d levels of ferrous ions in silicate garnets. *Am. Mineral.*, 60:316–319, 1975.

[61] Toyoda S. and Ikeya M. ESR a paleothermometer of volcanic materials. *Appl. Radiat. Isot.*, 40(10–12):1171–1175, 1989.

[62] Ardelean I. and Filip S. Structural and magnetic investigations of transition metal ions in TeO_2 based glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(1):157–159, 2003.

[63] Hinckley C.C. and Morgan L.O. Electron spin resonance linewidths of manganese(II) ions in concentrated aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 44(3):898–905, 1966.

[64] Minelli G. Occhiuzzi M. Cordischi D., Faticanti M. and Porta P. $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ perovskite-type oxide solid solutions: structural, magnetic and electronic properties. *Phys. Chem.Chem. Phys.*, 5:1467–1473, 2003.

[65] Motoyi Ikeya. *New aplications of electron spin resonance.* 1993.